



## Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen in der Troposphäre

Sebastian Broch





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Troposphäre (IEK-8)

# Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen in der Troposphäre

Sebastian Broch

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 122

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-742-9



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2011

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 122

D 468 (Diss., Wuppertal, Univ., 2011)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-89336-742-9

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	OH-Radikalphotochemie in der Troposphäre . . . . .	5
2.1.1	Troposphärische OH-Quellen . . . . .	5
2.1.2	Abbau von Spurengasen durch OH . . . . .	7
2.1.3	Troposphärische OH-Senken . . . . .	11
2.2	OH-Messung mittels Laser-induzierter Fluoreszenz . . . . .	12
2.2.1	Anregung mit $\lambda = 282$ nm . . . . .	13
2.2.2	Anregung mit $\lambda = 308$ nm . . . . .	14
2.2.3	Vergleich zwischen der OH-Anregung mit $\lambda = 282$ nm und $\lambda = 308$ nm und Auswirkung auf die Ozon-Wasser-Interferenz . . . . .	14
2.2.4	Zeitlich versetzte Fluoreszenzmessung . . . . .	16
2.2.5	Prinzipaufbau des LIF-Instruments . . . . .	19
2.2.6	Kalibrierung . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Das neue LIF-Instrument</b>	<b>27</b>
3.1	Das Forschungsflugzeug HALO . . . . .	27
3.2	Messtechnische Änderungen gegenüber Bodenmessungen . . . . .	29
3.3	Lufteinlasssystem und Messzellen . . . . .	30
3.3.1	OH-Luftreinlass und OH-Messzelle . . . . .	31
3.3.2	UV-Einheit . . . . .	33
3.3.3	HO <sub>2</sub> -Luftreinlass und HO <sub>2</sub> -Messzelle . . . . .	35
3.3.4	Einbausituation und Steuerung . . . . .	36
3.4	Aufbau des Grundsystems . . . . .	37
3.4.1	Lasersystem . . . . .	38
3.4.2	Grundversorgung, Photonen-zähler und Pumpen . . . . .	39
3.5	Gesamtübersicht über das neue Instrument . . . . .	40

3.6	LIF-Datenaufnahme . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Charakterisierung des OH-Messkanals</b>	<b>49</b>
4.1	Modellierung der OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	52
4.2	Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	64
4.2.1	Theoretische Höhenabhängigkeit des Expansionsverhältnisses und der Fluoreszenzausbeute . . . . .	66
4.2.2	Theoretische Höhenabhängigkeit der Einlassrohrtransmission . . . . .	68
4.2.3	Theoretische Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	68
4.3	Simulation höhenabhängiger Druckänderungen bei Messungen am Boden . . . . .	72
4.4	Experimentelle Charakterisierung der OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	74
4.4.1	Abhängigkeit vom Zellendruck . . . . .	75
4.4.2	Abhängigkeit vom Wasserdampfmischungsverhältnis . . . . .	77
4.4.3	Abhängigkeit von Laserleistung und Pulswiederholfrequenz . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Ozon-Wasser-Interferenz</b>	<b>83</b>
5.1	Modell zur Beschreibung der Ozon-Wasser-Interferenz . . . . .	83
5.2	Höhenabhängigkeit der Ozon-Wasser-Interferenz . . . . .	88
5.3	Charakterisierungsmessungen zur Ozon-Wasser-Interferenz . . . . .	90
5.3.1	Quantifizierung der Interferenzen . . . . .	90
5.4	Abhängigkeit von Ozon- und Wasserdampfmischungsverhältnis . . . . .	92
5.5	Abhängigkeit von Laserleistung und Pulswiederholfrequenz . . . . .	95
5.6	Abhängigkeit vom Zellendruck . . . . .	98
<b>6</b>	<b>Anwendbarkeit des neuen Instruments</b>	<b>101</b>
6.1	Messungen am Boden . . . . .	101
6.1.1	OH-Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze . . . . .	101
6.1.2	Interferenz . . . . .	103
6.1.3	Zusammenfassung Bodenanwendung . . . . .	104
6.2	Messungen in der freien Troposphäre . . . . .	105
6.2.1	OH-Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze . . . . .	105
6.2.2	Interferenz . . . . .	106
6.2.3	Zusammenfassung Anwendbarkeit in der freien Troposphäre . . . . .	107
6.3	OH-Kalibrierung im Flug . . . . .	107
6.4	Generelle Anwendbarkeit des neuen LIF-Instruments . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Messungen an der Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer</b>	<b>111</b>

---

7.1	Die Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer . . . . .	112
7.2	Experimentelle OH-Bestimmung . . . . .	114
7.2.1	LIF-Instrument . . . . .	114
7.2.2	GC-MS-System . . . . .	118
7.3	Experimentdurchführung . . . . .	119
7.4	Vergleich der OH-Messmethoden . . . . .	124
7.4.1	Beurteilung der gemessenen OH-Konzentrationen . . . . .	128
7.5	Zusammenhang zwischen OH- und VOC-Konzentration . . . . .	137
7.6	Nukleationsunterdrückung durch Isopren und OH . . . . .	140
7.7	Zusammenfassung der Pflanzenkammermessungen . . . . .	141
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>
	<b>Literatur</b>	<b>147</b>

## *INHALTSVERZEICHNIS*

---

# 1

## Einleitung

Die Erdatmosphäre mit ihren Hauptbestandteilen Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Wasserdampf entstand über die letzten vier Milliarden Jahre durch die andauernde Emission von Gasen aus dem Erdinnern und von der Erdoberfläche sowie deren photochemischen und biochemischen Umwandlung. Seit mehreren Millionen Jahren ist diese Grundzusammensetzung mehr oder weniger konstant (siehe z. B. Jacob, 1999; Walker, 1977). Obwohl jährlich riesige Spurengasmengen emittiert werden, haben sich auch die Konzentrationen dieser Gase in den letzten 10000 Jahren zunächst nur unwesentlich verändert. Vor allem seit Beginn der industriellen Revolution ist jedoch eine deutliche Änderung in der Spurengaszusammensetzung, insbesondere in der Zunahme von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , festzustellen. Großen Anteil daran haben vor allem anthropogene Quellen, die seit dieser Zeit stark zugenommen haben und die Umwelt durch Luftverschmutzungen beeinflussen, die zu saurem Regen, Smog, dem Abbau der Ozonschicht und Klimaveränderungen führen (IPCC, 2007).

Die emittierten Gase sammeln sich in der untersten Schicht der Atmosphäre, der Troposphäre. Diese erstreckt sich bis zu einer Höhe von ca. 8 km - 15 km und ist durch einen fallenden Temperaturgradienten gekennzeichnet. Nach oben ist sie durch die Tropopause begrenzt, in der die Temperatur wieder ansteigt. Diese Temperaturinversion stellt eine Barriere für den Austausch von Luft und damit auch der Spurengase zwischen der Troposphäre und der darüber liegenden Stratosphäre dar.

Trotz der hohen Emissionsraten biogener und anthropogener Quellen (siehe z. B. Atkinson, 2000; Atkinson und Arey, 2003; Finlayson-Pitts und Jr., 2000, und Referenzen darin) sind die Spurengaskonzentrationen in der Troposphäre im Vergleich zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar und  $\text{H}_2\text{O}$  immer noch gering. Die Atmosphäre muss daher über einen sehr effektiven Reinigungsmechanismus verfügen, der den hohen Emissionsraten entgegenwirkt. Ein solcher Mechanismus ist die nasse Deposition, z. B. das Auswaschen durch Regen. Die meisten Spurengase werden allerdings vollständig oder zumindest teilweise reduziert emittiert und sind nur schwer wasserlöslich. Ohne vorherige Oxidation der Gase ist daher eine nasse Deposition nicht möglich. Aufgrund ihres hohen Sauerstoffgehalts dominiert in der Atmosphäre die Oxidation durch Sauerstoff. Die Spurengase können jedoch nicht direkt mit Sauerstoff reagieren, da die Temperaturen zum Aktivieren solcher Reaktionen in der Troposphäre zu niedrig sind. Eine direkte photochemische Umwandlung durch Sonnenlicht kommt in den meisten Fällen auch nicht in Frage, da die energiereiche, kurzwellige Strahlung zum Großteil von der Ozonschicht in der

## 1. EINLEITUNG

Stratosphäre absorbiert wird.

Vor knapp 40 Jahren erklärte Levy (1972) die Bedeutung des Hydroxylradikals (im Folgenden mit OH-Radikal oder kurz OH bezeichnet) für den Spurengasabbau in der Troposphäre und zeigte, wie die für den Abbau benötigten OH-Konzentrationen zustande kommen. Heute gilt es als gesichert, dass das OH-Radikal tagsüber, global gesehen, die Oxidation fast aller Spurengase in der Troposphäre dominiert und ihre photochemische Umwandlung initiiert (Ehhalt, 1999). Aus diesem Grund wird das OH auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Spurengaskreislauf in der Troposphäre. Teilreduzierte Gase werden von biogenen und anthropogenen Quellen emittiert. Das OH-Radikal initiiert Oxidationsketten, die zu Reaktionsprodukten führen, die nass oder trocken deponiert werden können. Damit kontrolliert das OH-Radikal die Konzentrationen der Gase, die für Klimawandel, sauren Regen oder photochemischen Smog verantwortlich sind. Darunter sind z. B. Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Stickoxide ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) oder Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ). Beim Abbau der Spurengase geht das OH-Radikal nicht direkt verloren. In einem quasi-katalytischen Kreisprozess wird es zunächst in ein Hydroperoxyradikal ( $\text{HO}_2$ -Radikal, oder  $\text{HO}_2$ ) umgewandelt, das wiederum in ein OH-Radikal überführt werden kann (Ehhalt, 1999). Dieser Kreisprozess läuft in belasteter Luft sehr schnell ab, weshalb OH und  $\text{HO}_2$  häufig zusammengefasst als  $\text{HO}_x$ -Radikale bezeichnet werden.

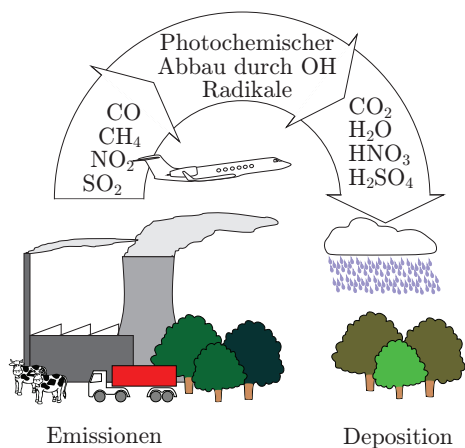


Abbildung 1.1: Atmosphärischer Spurengaskreislauf. Verschiedene natürliche und anthropogene Quellen wie Pflanzen, Tiere, Industrie und Verkehr emittieren Spurengase wie CO, NO<sub>x</sub> oder CH<sub>4</sub>. Durch das OH-Radikal werden Reaktionsketten eingeleitet, durch die die Spurengase oxidiert werden. Anschließend können sie ausgewaschen oder trocken deponiert werden. (Abbildung entnommen von IEK8, 2011)

Aufgrund seiner hohen Reaktivität hat das OH-Radikal eine kurze Lebensdauer von wenigen Sekundenbruchteilen und kommt nur in sehr geringen Konzentrationen (Mischungsverhältnisse vom sub-ppt- bis ppt-Bereich<sup>1</sup>) vor. Dies führt dazu, dass die OH-Radikalkonzentration eine starke räumliche und zeitliche Variabilität aufweist, die durch chemische Reaktionen kontrolliert wird und nicht von Transportprozessen beeinflusst wird. Daher ist das OH-Radikal ein direkter Indikator für die chemischen Prozesse, die den Spurengasabbau an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit bestimmen. Um den Abbau der Spurengase zu verstehen, muss die  $\text{HO}_x$ -Radikalchemie verstanden werden, wofür Kenntnis-

<sup>1</sup>Volumenmischungsverhältnis ppt = 10<sup>-12</sup>

---

se der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten in der Troposphäre nötig sind. Es wird daher eine in-situ Messtechnik benötigt, die flexibel einsetzbar ist, eine hohe Nachweisempfindlichkeit besitzt und nach Möglichkeit keine Querempfindlichkeiten gegen andere Spurengase in der Troposphäre hat.

In dieser Arbeit wird die Entwicklung und Charakterisierung eines LIF-Instruments zur Messung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen beschrieben, dass sowohl am Boden als auch bei Fluganwendungen von der unteren Troposphäre bis in die untere Stratosphäre eingesetzt werden kann. Für Messungen in der freien Troposphäre wird das neue Instrument auf den Einsatz auf dem neuen Forschungsflugzeug HALO (High Altitude and LOng range research aircraft) vorbereitet. Das Flugzeug HALO bietet erstmals die Möglichkeit, Messungen bis in die untere Stratosphäre (maximale Flughöhe 15.5 km) und über große Reichweite (bis zu 12500 km) im Zusammenhang mit einer hohen Nutzlast von 3000 kg durchzuführen. Das vorgestellte Instrument nutzt die Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) Technik zum Nachweis von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen. Mit der LIF-Technik gibt es am Forschungszentrum Jülich bereits langjährige Erfahrung mit Bodenmessungen (Hofzumahaus et al., 1996; Hofzumahaus und Holland, 1993; Hofzumahaus et al., 2009; Holland et al., 1995, 2003) und Messungen in der untersten Troposphäre mit dem Einsatz auf dem Zeppelin NT (bis ca. 1 km Höhe). Für diese ersten Fluganwendungen wurde im Wesentlichen das leicht modifizierte, alte Instrument für Bodenmessungen verwendet. Für die Anwendung auf einem Flugzeug mit Flughöhen bis in die untere Stratosphäre ist dagegen eine Neuentwicklung des Instruments notwendig. Die hohen Fluggeschwindigkeiten machen den Einsatz eines speziellen Lufteinlasssystems nötig, das wiederum das Design der bisher genutzten Messzellen, in denen der OH-Nachweis erfolgt, stark verändert. Zudem sind flughöhenbedingte Druck- und Temperaturänderungen und ihr Einfluss auf die Nachweisempfindlichkeit des LIF-Instruments beim Einsatz in der freien Troposphäre nicht mehr vernachlässigbar.

Die Arbeit gliedert sich in sechs Teile. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der OH-Radikalchemie und das LIF-Messprinzip erläutert. In Kapitel 3 wird die Entwicklung des neuen Instruments beschrieben, die durch die Anwendung auf Flugzeugen für Messungen in der freien Troposphäre vorgegeben sind. Insbesondere werden dabei Anpassungen an das Forschungsflugzeug HALO durchgeführt, auf dem das Instrument zum Einsatz kommen soll. Zu den Neuentwicklungen zählen unter anderem das speziell für HALO benötigte Lufteinlasssystem (Abschnitt 3.3), das auf dem von Eisele et al. (1997) beschriebenen Lufteinlasssystem für Fluganwendungen basiert. Das Einlasssystem wurde von der Zentralabteilung Technologie (ZAT) am Forschungszentrum Jülich in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe „Laser-induzierte Fluoreszenz“ des IEK-8 im Rahmen dieser Arbeit und unter Beteiligung des Max-Planck Instituts für Chemie in Mainz entwickelt und gebaut. Die Flugzulassung des Einlasssystems erfolgt in enger Zusammenarbeit mit dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR). In den Abschnitten 3.4 und 3.5 werden der generelle Aufbau des neuen Instruments und die geplante Anwendung auf HALO beschrieben. Abschnitt 3.6 behandelt die Datenaufnahme mit dem neuen LIF-Instrument, die die Möglichkeit bietet, zeitlich hoch aufgelöste Aufnahmen des OH\*-Fluoreszenzabfalls aufzunehmen.

Durch die Verwendung des Einlasssystems werden an den LIF-Messzellen im Gegensatz zu früheren Versionen des Instruments lange Einlassrohre benötigt, die zu einer Modifikation des OH-Nachweises führen. Zudem haben die Änderungen der äußeren Bedingungen wie Druck und Temperatur bei Flugeinsätzen in der freien Troposphäre einen Einfluss auf



die OH-Nachweisempfindlichkeit. In Kapitel 4 wird der Einfluss dieser Modifikationen und die Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit untersucht. Dabei wird ein Modell zur theoretischen Beschreibung der Höhenabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit entwickelt. Mit Hilfe dieses Modells ist es möglich, die Auslegung der Instrumentenparameter wie das Saugvermögen der eingesetzte Vakuumpumpe und den Düsendurchmesser der LIF-Messzellendüse im Hinblick auf verschiedene Flugeinsätze im Voraus zu planen. Die Modellrechnungen werden mit Laboruntersuchungen überprüft, die eine generelle Charakterisierung des OH-Messkanals im Hinblick auf Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze des neuen Instruments liefern.

Die Modifikation der Messzellen hat Einfluss auf die Ozon-Wasser-Interferenz, die grundsätzlich in LIF-Messsystemen auftreten kann. In Kapitel 5 wird daher zunächst ein Modell zur Beschreibung dieser Interferenz im neuen Instrument entwickelt, dass anschließend durch Messungen verifiziert wird. Auch hier stehen die höhenbedingten Änderungen bei Flugeinsätzen in der freien Troposphäre im Vordergrund.

In Kapitel 6 wird die allgemeine Anwendbarkeit des neuen Instruments für Boden- und Fluganwendungen im Bereich 0 – 18 km bezüglich OH-Nachweisempfindlichkeit, Nachweisgrenze und Interferenz analysiert. Dazu werden die in den Kapiteln 4 und 5 gewonnenen Ergebnisse der Modellrechnungen und Charakterisierungsmessungen genutzt, um die am Boden ermittelten Betriebsbedingungen auf eine Beispielhöhe von 10 km zu übertragen. Es wird gezeigt, dass mit dem neuen Instrument über den gesamten Höhenbereich interferenzfreie Außenluft-OH-Messungen mit einer guten Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze zu erwarten sind.

Das neue Instrument sollte auf der ersten HALO-Messkampagne OMO (Oxidation Mechanism Observation) zum Einsatz kommen. Da es im Zuge des Zulassungsverfahrens der Einlässe und Instrumente zu größeren, nicht vorhersehbaren Verzögerungen gekommen ist, musste die für Sommer 2009 geplante Kampagne auf den Sommer 2013 verschoben werden. Als Alternative zur HALO-Messkampagne wurde das neue Instrument daher für OH-Messungen an der Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer (JPAC) eingesetzt, die in Kapitel 7 beschrieben werden. Die Einlassrohre der neuen Messzellen ermöglichen dabei eine sehr einfache Adaption der Zellen an die Kammer und eine Messung der Radikale in ausreichendem Abstand zum Kammerboden. In der rund zweimonatigen Messphase konnte das neue Instrument ausgiebig im Langzeitverhalten getestet werden, was insbesondere im Hinblick auf zukünftige Messkampagnen auf dem Zeppelin NT und HALO wichtige Informationen lieferte. Im Vordergrund stand bei diesen Messungen der Vergleich der direkten LIF-Messmethode zur indirekten OH-Bestimmung über den Abbau von Cyclohexan, der an der Kammer generell zur Bestimmung der OH-Radikalkonzentrationen genutzt wird. Im Zuge der Messungen wurde zudem die Unterdrückung von OH-Radikalen durch Isopren im Hinblick auf den Einfluss der Nukleationsunterdrückung organischer Aerosole durch Isopren (Kiendler-Scharr et al., 2009) untersucht.

## 2

# Grundlagen

Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht über die OH-Radikalphotochemie und das in dieser Arbeit angewandte OH-Messprinzip. In Abschnitt 2.1 werden die Grundlagen zur OH-Radikalbildung, dem Abbau von Spurengasen durch OH-Radikale und troposphärische OH-Senken erläutert. In Abschnitt 2.2 werden die Messtechnik der Laser-induzierten Fluoreszenz, der grundlegende Aufbau des Instruments und die prinzipielle Signalerfassung beschrieben. Die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen am Instrumentenaufbau und der Signalerfassung werden in Kapitel 3 behandelt.

## 2.1 OH-Radikalphotochemie in der Troposphäre

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, spielt das OH-Radikal eine wichtige Rolle beim Abbau von troposphärischen Spurengasen und dominiert ihre Lebensdauern, Konzentrationen und die räumliche Verteilung der einzelnen Spezies. Die OH-Konzentration ist, bedingt durch die hohe Reaktivität, sehr gering. Trotzdem sind die Radikale in der Lage, die großen Mengen an biogenen und anthropogenen Spurengasen, die jährlich emittiert werden, umzusetzen. Wieso das OH-Radikal so wichtig für den Spurengasabbau ist und wie die hohen Umsatzraten zustande kommen, wird in den nächsten drei Abschnitten kurz erläutert. Ausführlich wird die OH-Radikalchemie unter anderem in Finlayson-Pitts und Jr. (2000) behandelt.

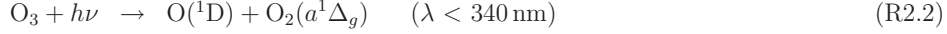
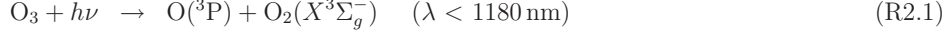
### 2.1.1 Troposphärische OH-Quellen

Die bedeutendsten Quellen für OH-Radikale in der Troposphäre sind die Photolyse von Ozon ( $O_3$ ) und salpetriger Säure (HONO), wobei global die Ozonphotolyse dominierend ist. Ozon kann durch Licht mit Wellenlängen kleiner 1180 nm photolysiert werden. Im infraroten und sichtbaren Spektralbereich entstehen dabei Sauerstoffatome im Grundzustand  $O(^3P)$ , die mit Sauerstoffmolekülen ( $O_2$ ) wieder zu Ozon rekombinieren. Diese Reaktion hat daher keine Bedeutung für die OH-Produktion. Unterhalb einer Wellenlängen von 340 nm werden

## 2. GRUNDLAGEN

---

angeregte Sauerstoffatome  $O(^1D)$  erzeugt (Takahashi et al., 2002).



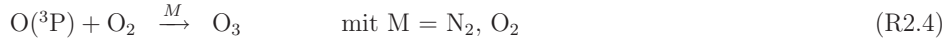
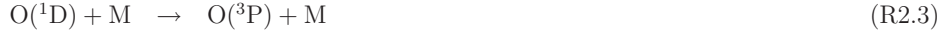
Für die Produktion der  $O(^1D)$ -Atome gilt nach (R2.2)

$$\left( \frac{d[O(^1D)]}{dt} \right)_{\text{Prod}} = j(O^1D)[O_3] \quad (2.1)$$

mit der Ozonkonzentration  $[O_3]$  (in  $\text{cm}^{-3}$ ) und der Photolysefrequenz

$$j(O^1D) = \int_{\lambda} \Phi_{O_3}(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) F_{\lambda}(\lambda) d\lambda. \quad (2.2)$$

Darin sind  $\Phi_{O_3}(\lambda)$  die Quantenausbeute für die Erzeugung der  $O(^1D)$ -Atome,  $\sigma_{O_3}(\lambda)$  der Ozonabsorptionsquerschnitt [ $\text{cm}^2$ ] und  $F_{\lambda}(\lambda)$  der aktinische Strahlungsfluss [Photonen  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ ]. Die angeregten  $O(^1D)$ -Atome können durch Stöße mit Luftmolekülen (hauptsächlich  $N_2$  und  $O_2$ ) in den Grundzustand übergehen und anschließend wieder  $O_3$  bilden.



In Konkurrenz dazu können die  $O(^1D)$ -Atome auch mit Wasser reagieren, wobei zwei OH-Radikale entstehen.



Die Wahrscheinlichkeit, mit der aus  $O(^1D)$ -Atomen OH-Radikale erzeugt werden, ist gegeben durch die OH-Ausbeute  $\Phi_{OH}$ . Sie ist durch das Verzweungsverhältnis der Reaktion (R2.5) zur Gesamtverlustrate der  $O(^1D)$ -Atome über die Reaktionen (R2.3) und (R2.5) gegeben mit

$$\Phi_{OH} = \frac{k_{O(^1D)+H_2O}[H_2O]}{k_{O(^1D)+N_2}[N_2] + k_{O(^1D)+O_2}[O_2] + k_{O(^1D)+H_2O}[H_2O]} \quad (2.3)$$

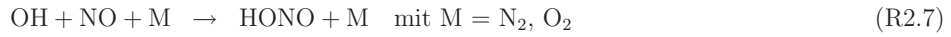
- $k_{OH+X}$ : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von  $O(^1D)$  mit X [ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
- $X = [H_2O], [N_2], [O_2]$ : Konzentrationen von Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff [ $\text{cm}^{-3}$ ].

Die OH-Ausbeute hängt demnach stark von der Wasserdampfkonzentration ab, die nur in der Troposphäre hoch genug ist, um signifikante OH-Konzentrationen zu erzeugen. Bei einem Wasserdampf-mischungsverhältnis von 1% reagieren etwa 10% der aus der Ozonphotolyse erzeugten  $O(^1D)$ -Atome mit Wasser zu zwei OH.

Für die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse folgt aus (R2.2) und (R2.5) sowie den Gleichungen (2.1) und (2.3)

$$\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)_{\text{Prod}} = j(\text{O}^1\text{D})[\text{O}_3] \cdot 2 \cdot \Phi_{\text{OH}} = P_{\text{OH}, \text{O}_3}. \quad (2.4)$$

Neben der Ozonphotolyse spielt die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) bei Wellenlängen kleiner als 390 nm eine wichtige Rolle bei der OH-Bildung. Dabei entstehen OH-Radikale und Stickstoffmonoxid (NO), die anschließend wieder zu HONO rekombinieren können.



HONO wird über Nacht akkumuliert und liefert so besonders in den frühen Morgenstunden einen wichtigen Beitrag zur OH-Produktion. Hinzu kommt, dass HONO bereits bei längeren Wellenlängen photolysiert wird als Ozon. Vor allem in den Morgenstunden, in denen das Sonnenlicht lange Wege durch die Atmosphäre zurücklegt, kann daher die HONO-Photolyse die Ozonphotolyse übertreffen. HONO wird im Wesentlichen am Boden emittiert oder auf Bodenoberflächen durch heterogene Prozesse, wie die Umwandlung von  $\text{NO}_2$ , gebildet. Daher ist der Beitrag zur OH-Produktion auf die untere Troposphäre über Landflächen begrenzt (siehe z. B. Kleffmann et al., 2005, 2003). Abhängig von der Luftzusammensetzung, der Luftfeuchtigkeit und der Sonnenlichtintensität kann die OH-Produktion aus der Photolyse von salpetriger Säure die über Gleichung (2.4) gegebene Produktion aus der Ozonphotolyse daher auch übersteigen. Da die HONO-Quellen derzeit noch nicht vollständig verstanden sind, ist der Einfluss der salpetrigen Säure auf die OH-Produktion derzeit noch nicht eindeutig geklärt.

Eine weitere bedeutende Quelle für OH-Radikale ist die Ozonolyse von Alkenen, die zu den flüchtigen organischen Verbindungen (bezeichnet als VOCs, engl. Volatile Organic Compounds) gehören. Die OH-Ausbeute ist bei der Ozonolyse großer Alkene wie Limonene (OH-Ausbeute 0.86) oder  $\alpha$ -pinene (OH-Ausbeute 0.83) besonders hoch (Paulson und Orlando, 1996). Die genauen Reaktionsmechanismen sind dabei meistens sehr kompliziert und nicht immer vollständig verstanden. Besonders wichtig für die OH-Produktion kann die Ozonolyse von Alkenen bei niedrigem  $j(\text{O}^1\text{D})$  bzw. in der Nacht werden, da sie auch im Dunkeln abläuft. Sie wird daher als eine der Hauptquelle für sogenanntes Nacht-OH angesehen (siehe z. B. Ariya et al., 2000; Bey et al., 2001; Paulson und Orlando, 1996).

Die gesamte OH-Primärproduktion  $P_{\text{OH}}$  ist aus der Summe der oben erwähnten Produktionszweige gegeben.

### 2.1.2 Abbau von Spurengasen durch OH

Eine Besonderheit der OH-Radikale besteht darin, dass sie zwar mit einer Vielzahl atmosphärischer Spurengase reagieren, aber nicht mit den Hauptbestandteilen  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar und  $\text{H}_2\text{O}$ . Wäre dies der Fall, würden diese Gase die OH-Radikalchemie aufgrund ihrer hohen Konzentrationen gegenüber den Spurengasen dominieren und OH-Spurengasreaktionen

## 2. GRUNDLAGEN

---

wären stark unterdrückt. Die Reaktionen mit atmosphärischen Spurengasen definiert die Lebensdauer ( $\tau_{\text{OH}}$ ) des OH-Radikals in einer bestimmten Luftmasse. Für die OH-Lebensdauer gilt

$$\tau_{\text{OH}} = \frac{1}{\sum_i k_{\text{OH}+\text{X}_i} \cdot [\text{X}_i]} . \quad (2.5)$$

Darin ist  $k_{\text{OH}+\text{X}_i}$  die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von OH mit der Komponente  $\text{X}_i$  und  $[\text{X}_i]$  ist die Konzentration der Komponente. Die Summe aller Einzelreaktionen

$$k_{\text{OH}} = \sum_i k_{\text{OH}+\text{X}_i} \cdot [\text{X}_i] \quad (2.6)$$

wird auch als OH-Reaktivität bezeichnet. In sauberer Luft, wie sie z. B. über Ozeanen weit ab von Kontinenten zu finden ist, tragen im Wesentlichen Methan mit  $\langle \text{CH}_4 \rangle \approx 1700$  ppb, Kohlenmonoxid mit  $\langle \text{CO} \rangle \approx 60$  ppb und Formaldehyd mit  $\langle \text{HCHO} \rangle \approx 0.5$  ppb (typische mittlere Mischungsverhältnisse in maritimer Luft) zur OH-Reaktivität bei. Daraus ergibt sich eine OH-Reaktivität von  $k_{\text{OH}} \approx 0.72 \text{ s}^{-1}$  bzw. eine OH-Lebensdauer von  $\tau_{\text{OH}} \approx 1.4 \text{ s}$ .

Die OH-Konzentration ist bestimmt durch die OH-Gesamtproduktionsrate und die OH-Verluste, die sich aus den Einzelreaktionen mit verschiedenen Spurengasen ergeben über

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= P_{\text{OH}} - \sum_i k_{\text{X}_i} [\text{X}_i] [\text{OH}] \\ &= P_{\text{OH}} - k_{\text{OH}} [\text{OH}] . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aufgrund der kurzen OH-Lebensdauer und unter der Annahme, dass sich die Konzentrationen der Reaktionspartner im Vergleich zur OH-Konzentration nicht stark ändern, befindet sich die OH-Konzentration nach etwa drei Lebensdauern im Gleichgewicht. In diesem Fall gilt

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = P_{\text{OH}} - k_{\text{OH}} [\text{OH}] \approx 0 \quad \text{für } t > 3 \tau_{\text{OH}} . \quad (2.8)$$

Mit dieser quasi-stationären Näherung lässt sich eine mittlere OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{ss}}$  berechnen mit

$$[\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{P_{\text{OH}}}{k_{\text{OH}}} = P_{\text{OH}} \cdot \tau_{\text{OH}} . \quad (2.9)$$

In sauberer, maritimer Luft beträgt das Ozonmischungsverhältnis im Mittel etwa  $\langle \text{O}_3 \rangle = 40$  ppb. Die maximal erreichbare Photolysefrequenz für Ozon beträgt am Äquator bei Sonnenhöchststand etwa  $j(\text{O}^1\text{D}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Mit  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1\%$  folgt daraus eine maximal mögliche OH-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{max}}^{\text{maritim}} \approx 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ .

Global und zeitlich gemittelt liegt die OH-Konzentration bei  $[\text{OH}]_{\text{ss}} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (Prinn et al., 2005).

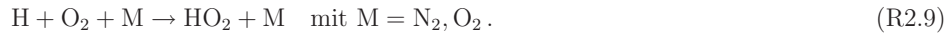
Im Vergleich zu Spurengasen wie CO und  $\text{CH}_4$  ist die mittlere globale OH-Konzentration also sehr niedrig. Trotzdem wird der Spurengasabbau durch OH-Radikale dominiert. Dafür gibt

es zwei Gründe. Der erste ist die quasi allgegenwärtige OH-Produktion in der Troposphäre bei Tag, da fast überall Ozon und Wasserdampf vorhanden sind. Der zweite Grund ist, dass OH-Radikale beim Spurengasabbau nicht direkt verloren gehen, sondern in einem quasi-katalytischen Kreisprozess zurück gebildet werden (siehe z. B. Ehhalt, 1999).

Eine der einfachsten OH–Spurengasreaktion ist die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>



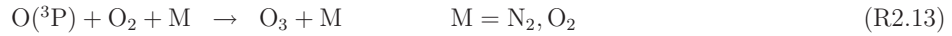
Das dabei entstehende Wasserstoffatom reagiert schnell mit O<sub>2</sub> und bildet ein HO<sub>2</sub>-Radikal



Zwei wichtige Reaktionen des HO<sub>2</sub>-Radikals sind



mit  $k_{\text{HO}_2+\text{O}_3} = 2.0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_{\text{HO}_2+\text{NO}} = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (bei 298K) (Atkinson et al., 2004). Die Reaktion (R2.10) läuft vor allem in sauberer Luft ab, in der das NO-Mischungsverhältnis unterhalb von 10 ppt liegt. Über Mitteleuropa liegt das NO-Mischungsverhältnis aufgrund der andauernden Verkehrsemissionen über diesem Grenzwert. Daher ist dort (R2.11) für den HO<sub>2</sub>-Abbau sehr viel bedeutender als (R2.10). In beiden Reaktionen wird das zuvor in (R2.8) verbrauchte OH-Radikal wieder zurück geliefert. Das in (R2.11) entstandene NO<sub>2</sub> kann photolysiert werden, wobei O(<sup>3</sup>P) Atome und NO entstehen. Erstere bilden durch Reaktion mit O<sub>2</sub> Ozon.



Dieser Prozess stellt die Hauptquelle für troposphärisches Ozon dar. Beim CO-Abbau durch OH wird das OH-Radikal also nicht zerstört sondern über das HO<sub>2</sub>-Radikal zurück gebildet. Die Konzentration des in diesem Zyklus gebildeten O<sub>3</sub> hängt dabei stark von der NO<sub>x</sub>-Konzentration ab, da bei der Reaktion von HO<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> kein Ozon entsteht, sondern Ozon abgebaut wird.

Übersteigt das NO-Mischungsverhältnis 10 ppt, läuft der Kreislauf zwischen OH und HO<sub>2</sub> sehr schnell ab. Beide Radikale werden daher oft als  $[\text{HO}_x] = [\text{OH}] + [\text{HO}_2]$  zusammengefasst.

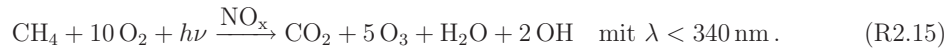
Das in der Atmosphäre am häufigsten vorkommende Spurengas ist Methan (CH<sub>4</sub>), mit einem mittleren globalen Mischungsverhältnis von 1.75 ppm. Es wird vor allem von Tieren (z. B. Kühe oder Termiten) und Feuchtgebieten (z. B. Moore, Reisfelder) emittiert und ist ein starkes Treibhausgas. Methan wird fast ausschließlich durch die Reaktion mit OH abgebaut nach



Die vom OH initiierte Methanoxidation zu CO<sub>2</sub> läuft über verschiedene Peroxy- und Alkoxyradikale (RO<sub>2</sub> und RO) ab und erzeugt unter anderem das mit  $\tau_{\text{HCHO}} \approx 5 \text{ h}$  relativ langlebige

## 2. GRUNDLAGEN

Formaldehyd (HCHO). Formaldehyd kann durch Licht mit  $\lambda < 340 \text{ nm}$  photolysiert werden, wobei unter anderem  $\text{HO}_2$  entstehen kann (siehe Abbildung 2.1). Das  $\text{HO}_2$  kann wiederum mit NO zu OH reagieren. Dadurch ist HCHO ebenfalls eine  $\text{HO}_x$ -Quelle. Mit  $\text{NO}_x$  als Katalysator kann für die Methanoxidation folgende Nettoreaktion aufgestellt werden, bei der fünf Ozonmoleküle und zwei OH-Radikale entstehen (Ehhalt, 1999; Jacob, 1999).



Demnach wird beim Abbau von Methan in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  sogar mehr OH produziert als verbraucht wird. Aber auch hier muss, wie beim CO-Abbau, die Produktion von Ozon in Kauf genommen werden.

Die Reaktion mit OH ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Abbau der meisten Spurengase und bestimmt daher ihre Lebensdauer und räumliche Verteilung. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über einige wichtige Spurengase, ihre jährliche, mittlere Emissionsrate und den Anteil der durch OH-Radikale abgebaut wird. Je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit eines Spurengases mit OH ist, desto länger ist seine Lebensdauer in der Atmosphäre und um so gleichmäßiger ist es in der Troposphäre verteilt. Die in der Tabelle angegebenen Lebensdauern wurden mit der mittleren globalen OH-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{ss}} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt. Wie der Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, werden FCKWs (z. B.  $\text{CFCl}_3$ ) nicht vom OH-Radikal abgebaut. Dies führt zu einer sehr langen Lebensdauer (bis zu 100 Jahre) und ermöglicht es den FCKWs durch die Tropopause in die Stratosphäre zu gelangen. Dort werden sie photolysiert und die entstehenden Chloratome können über weitere Reaktionen zu einem Abbau der Ozonschicht führen.

Tabelle 2.1: Globale Emissionsraten einiger wichtiger Spurengase, ihr Anteil der durch das OH-Radikal abgebaut wird (entnommen aus Ehhalt, 1999) und ihre mittlere troposphärische Lebensdauer bei einer mittleren OH-Konzentration von  $\sim 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ .

Spurengas	globale Emissionsrate	Abbau durch OH	mittl. Lebensdauer
	Tg Jahr <sup>-1</sup>	%	
CO	2800	85	~ 2 Monate
CH <sub>4</sub>	530	90	~ 8 Jahre
Isopren	570	90	~ Stunden
Terpene	140	50	~ Stunden
NO <sub>2</sub>	150	50	1-2 Tage
SO <sub>2</sub>	300	30	~ Tage
CFCl <sub>3</sub>	0.3	0	60-100 Jahre

### 2.1.3 Troposphärische OH-Senken

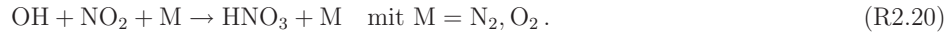
Wie oben beschrieben werden OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale beim Abbau von Spurengasen in einem quasi-katalytischen Kreislauf ineinander überführt. Dieser Kreislauf kann mehrfach durchlaufen werden, bevor die Radikale aus ihm entfernt werden. Verlustreaktionen sind z. B. Radikal-Radikal Reaktionen, die vor allem in sauberer Luft für Verluste verantwortlich sind.



Die erste Reaktion spielt dabei allerdings aufgrund der niedrigen OH-Konzentrationen in der Atmosphäre keine Rolle. Das in (R2.18) gebildete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird in Bodennähe deponiert. In der oberen, freien Troposphäre kann es allerdings auch photolysiert werden, wobei wieder zwei OH-Radikale entstehen.



Ob (R2.18) zu einem Abbruch des HO<sub>x</sub>-Kreislaufs führt, hängt also auch vom Ort ab, an dem die Reaktion stattfindet. In Gegenwart von NO<sub>2</sub> dominiert der Radikalverlust über



Auch HNO<sub>3</sub> wird leicht deponiert und stellt daher im Wesentlichen in der unteren Troposphäre eine OH-Senke dar. Ähnlich wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann auch HNO<sub>3</sub> in der freien Troposphäre wieder photolysiert werden, wobei OH und NO<sub>2</sub> entstehen.



Abbildung 2.1 fasst die in den Abschnitten 2.1.1 - 2.1.3 beschriebenen Prozesse schematisch zusammen und zeigt den vereinfachten OH-HO<sub>2</sub>-Kreislauf am Beispiel der CO, CH<sub>4</sub> und NO-Oxidation. Bereits an diesen vereinfachten Beispielen wird deutlich, welche große Rolle das OH-Radikal beim Abbau von Spurengasen in der Atmosphäre spielt. Aus diesem Grund ist es besonders interessant, die OH-Radikalkonzentrationen in der Luft zu kennen. Denn daraus lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Zerstörung oder Bildung von Substanzen wie CH<sub>4</sub>, CO oder Ozon ziehen, die direkte Auswirkungen auf das Klima und die Luftqualität haben.



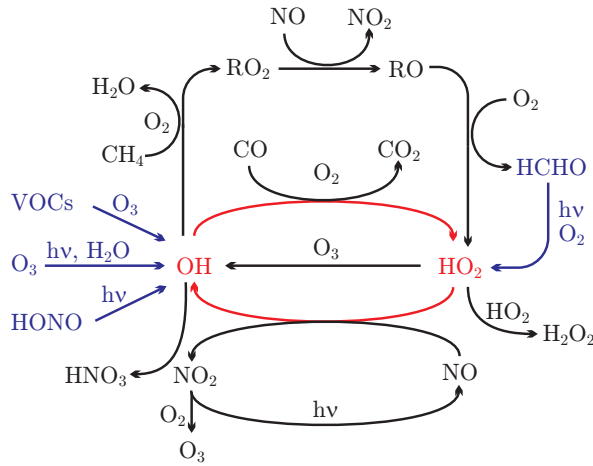


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einiger Reaktionen des HO<sub>x</sub>-Kreislaufs der Radikalphotochemie. In blau HO<sub>x</sub>-Quellen. OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale werden beim Spurengasabbau in einem quasi-katalytischen Kreisprozess (rot) ineinander umgewandelt. Hauptverlustreaktion für OH, in Gegenwart von NO<sub>2</sub>, ist die Bildung von HNO<sub>3</sub>. RO<sub>2</sub> = organische Peroxyradikale, RO = organische Alkoxyradikale, VOC = flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds)

## 2.2 OH-Messung mittels Laser-induzierter Fluoreszenz

Für den direkten Nachweis von OH-Radikalen haben sich zwei optische Messmethoden etabliert: die differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) und die Laser-induzierte Fluoreszenzmessung (LIF). Beide Verfahren nutzen charakteristische Absorptionslinien des OH-Radikals im UV-Bereich, arbeiten aber mit verschiedenen Nachweistechiken.

Beim DOAS wird das Absorptionsspektrum von OH in einem Wellenlängenbereich um 308 nm gemessen und die OH-Konzentration mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt. Die Methode benötigt keine Kalibrierung, dafür aber lange Lichtwege von einigen Kilometern, um die notwendige Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Die langen Lichtwege werden üblicherweise durch Mehrfachreflexion des Anregungslichts zwischen zwei Spiegelsystemen erreicht (Dorn et al., 1995; Hausmann et al., 1997). Für Flugeinsätze ist das DOAS aufgrund des benötigten Spiegelabstands und der nötigen Stabilität des Systems während des Flugs nicht geeignet.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Instrument benutzt die Laser-induzierte Fluoreszenz zum OH-Nachweis und arbeitet nach dem von Hard et al. (1984) entwickelten FAGE (fluorescence assay by gas expansion) Verfahren. Dabei werden OH-Radikale in einer Messzelle bei niedrigem Druck durch einen gepulsten UV-Laserstrahl zur Fluoreszenz angeregt. Das OH-Radikal besitzt im UV-Bereich eine Reihe sehr charakteristischer Absorptionslinien, die auf Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand  $X^2\Pi$  und dem ersten elektronisch angeregten Zustand  $A^2\Sigma^+$  zurückgeführt werden können. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Situation für die Anregung mit Laserlicht der Wellenlänge 282 nm und 308 nm, die in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben wird. Beim Übergang der angeregten OH-Radikale in den elektronischen Grundzustand können Fluoreszenzphotonen ausgesendet werden, deren Anzahl proportional zur OH-Konzentration ist. Neben OH-Radikalen können mit diesem

Messverfahren auch  $\text{HO}_2$ -Radikale nachgewiesen werden. Vor dem Eintritt in den Laserstrahl müssen die  $\text{HO}_2$ -Radikale durch eine Reaktion mit NO (siehe (R2.11)) in OH-Radikale umgewandelt werden. Das in diesem Messmodus erhaltene Zählersignal entspricht dann der Summe aus OH und  $\text{HO}_2$  in der Messluft. Bei gleichzeitiger OH-Messung in einer zweiten Messzelle kann die  $\text{HO}_2$ -Konzentration aus der Differenz der beiden Signale ermittelt werden. Im Folgenden werden das FAGE Messprinzip und der grundlegende Instrumentenaufbau erläutert. Eine ausführliche Beschreibung der in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungsmaßnahmen befindet sich in Kapitel 3.

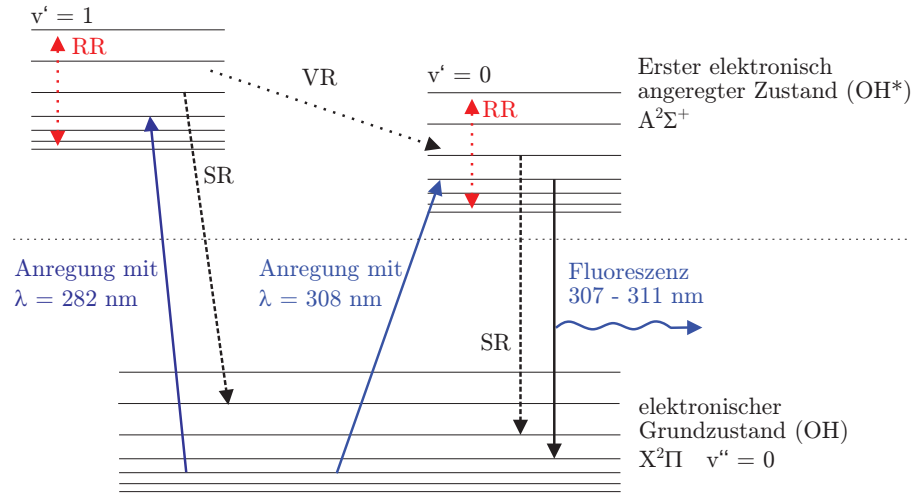


Abbildung 2.2: Anregung des OH-Radikals mit UV-Licht. Schematische Darstellung der relevanten Energieniveaus für die Anregung mit Laserlicht der Wellenlängen 282 nm und 308 nm. Unten der elektronische Grundzustand  $X^2\Pi$  im Vibrationszustand  $v'' = 0$ , oben der erste elektronisch angeregte Zustand  $A^2\Sigma^+$  mit den Vibrationszuständen  $v' = 1$  (links) und  $v' = 0$  (rechts). RR = Rotationsrelaxation, VR = Vibrationsrelaxation, SR = Stoßrelaxation. Weitere Erläuterungen im Text.

### 2.2.1 Anregung mit $\lambda = 282$ nm

Mit Licht der Wellenlänge 282 nm wird das OH-Radikal vom Grundzustand in ein Rotationsniveau des Vibrationszustands  $v' = 1$  des ersten elektronisch angeregten Zustands angeregt (siehe Abbildung 2.2). Durch eine schnelle Rotationsrelaxation (RR) in der Größenordnung weniger Nanosekunden findet innerhalb des Vibrationszustands eine Umverteilung über die Rotationsniveaus statt. Daneben können die angeregten OH-Radikale durch Stöße mit Luftmolekülen (hauptsächlich  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ ) strahlungslos direkt in den Grundzustand übergehen. Diese Stoßrelaxation (SR), auch Stoßdeaktivierung genannt, ist stark druckabhängig. In einem dritten Prozess können die Radikale durch Vibrationsrelaxation in den Vibrationszustand  $v' = 0$  des ersten elektronisch angeregten Zustands übergehen. Dort kann es wiederum zu Rotations- und Stoßrelaxation kommen. Zusätzlich können die Radikale hier aber auch

unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons im Wellenlängenbereich von 307 nm – 311 nm in den Grundzustand übergehen. Die Anzahl der ausgesendeten Fluoreszenzphotonen ist dabei proportional zur Anzahl der angeregten OH-Radikale. Durch die Anregung mit einer kurzen Wellenlänge (282 nm) und die Detektion in einem rotverschobenen Wellenlängenbereich (307 nm – 311 nm) ist es möglich, spektral (z. B. mit Filtern) zwischen dem sehr intensiven Laserstreulicht und dem sehr schwachen Fluoreszenzlicht (bestehend aus einzelnen Photonen) zu trennen. Aus diesem Grund arbeiteten die ersten LIF-Geräte zum OH-Nachweis fast ausschließlich mit dieser Anregungswellenlänge (siehe z. B. Crosley, 1995).

### 2.2.2 Anregung mit $\lambda = 308$ nm

Neben der Anregung mit  $\lambda = 282$  nm können OH-Radikale auch mit einer Lichtwellenlänge von  $\lambda = 308$  nm angeregt werden (siehe Abb. 2.2). Dabei werden die Radikale vom elektronischen Grundzustand direkt in ein Rotationsniveau im Vibrationszustand  $v' = 0$  des ersten elektronisch angeregten Zustands überführt. Wie oben beschrieben, kommt es durch Rotationsrelaxation zu einer schnellen Umbesetzung der Rotationsniveaus. Der Übergang in den Grundzustand kann entweder strahlungslos durch Stöße (SR) oder unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons geschehen. Bei Anregung mit 308 nm ist die Anregungswellenlänge resonant zur Fluoreszenzwellenlänge. Eine spektrale Trennung ist daher nicht mehr möglich. Um dennoch zwischen dem starken Streulicht des Anregungslasers und der schwachen Fluoreszenz trennen zu können, muss die Fluoreszenz zeitlich versetzt nach dem Abklingen des Laserstreulichts gemessen werden. Daher wird gepulstes Laserlicht benötigt, das eine Messung der Fluoreszenz zwischen den einzelnen Pulsen erlaubt. Dies ist aber nur möglich, wenn die Lebensdauer des angeregten OH-Radikals ( $\text{OH}^*$ ) deutlich über die Dauer eines Laserpulses verlängert wird. Der Ablauf dieser zeitlich versetzten Fluoreszenzmessung wird in den Abschnitten 2.2.4 und 3.6 erläutert.

### 2.2.3 Vergleich zwischen der OH-Anregung mit $\lambda = 282$ nm und $\lambda = 308$ nm und Auswirkung auf die Ozon-Wasser-Interferenz

Auf den ersten Blick scheint die OH-Anregung über Licht mit  $\lambda = 282$  nm für den OH-Nachweis besser geeignet zu sein, als die Anregung mit  $\lambda = 308$  nm, da im ersten Fall mit Hilfe von Filtern zwischen dem starken Laserstreulicht und der sehr schwachen Fluoreszenz getrennt werden kann. Das hier vorgestellte Instrument arbeitet dennoch mit der resonanten Anregungswellenlänge von 308 nm. Um die Anwendbarkeit der Anregungen mit 282 nm und 308 nm vergleichen zu können, müssen neben dem messtechnischen Aspekt mögliche Querempfindlichkeiten betrachtet werden. Eine bekannte Querempfindlichkeit, die zu ungewünschten OH-Messsignalen in LIF-Systemen führt, ist die sogenannte Ozon-Wasser-Interferenz (siehe z. B. Hard et al., 1992; Hofzumahaus und Holland, 1993; Smith und Crosley, 1990).

Wie im Abschnitt 2.1.1 beschrieben, werden OH-Radikale in der Troposphäre durch die Ozonphotolyse mit Wellenlängen unterhalb von 340 nm und anschließender Reaktion der entstandenen Sauerstoffatome mit Wasser gebildet (siehe (R2.2) und (R2.5)). Die bei der

Laser-induzierten Fluoreszenz zum OH-Nachweis genutzten Lichtwellenlängen liegen also genau in dem Bereich, in dem Ozon photolysiert wird. Wird eine Luftprobe mit dem Laser beleuchtet, entstehen  $O(^1D)$ -Atome, die OH bilden. Dieses wird anschließend zusätzlich zum bereits vorhandenen, troposphärischen Außenluft-OH nachgewiesen. Die Menge des Laser-induzierten Interferenz-OH hängt dabei von der Ozon- und Wasserdampfkonzentration in der Messzelle sowie der genutzten Lichtwellenlänge und Laserleistung ab. Aus Gleichung (2.2) geht hervor, dass die Effizienz, mit der die OH-Radikale gebildet werden, insbesondere vom wellenlängenabhängigen Ozonabsorptionsquerschnitt abhängt. Das Maximum der Ozonabsorption liegt bei ca. 250 nm. Bei 282 nm ist der Absorptionsquerschnitt immer noch etwa 30 mal höher als bei 308 nm (Molina und Molina, 1986). Damit ist auch die Menge OH, die vom Laser erzeugt wird, bei Verwendung der 282-nm-Anregungswellenlänge etwa 30 mal höher als bei 308 nm (bei gleicher Laserleistung). In Gegenwart von Wasserdampf und Ozon, also vor allem bei Messungen in der mittleren und unteren Troposphäre, ist daher die Anregung über die Wellenlänge 308 nm gegenüber der Anregung bei 282 nm vorzuziehen.

Neben der stark unterdrückten lasergenerierten OH-Bildung bei resonanter Fluoreszenzmessung mit 308 nm-Lichtwellenlänge sind sowohl der OH-Absorptionsquerschnitt (McGee und McIlrath, 1984) als auch die OH\*-Fluoreszenzausbeute (German, 1976) größer als bei Verwendung von 282 nm. Dies führt zu einer höheren Nachweisempfindlichkeit bei Verwendung der 308 nm Anregung. Um bei der Anregung mit 282 nm die gleiche OH-Nachweisgrenze zu erreichen wie bei Anregung mit 308 nm, muss daher die Laserleistung etwa um einen Faktor sechs erhöht werden. Entsprechend erhöht sich die Menge lasergenerierter OH-Radikale bei Verwendung der 282-nm-Anregung gegenüber der Anregung bei 308 nm. In Tabelle 2.2 ist der Vergleich der Anregungen mit 282 nm und 308 nm anhand der Verhältnisse der Absorptionsquerschnitte für OH und  $O_3$  sowie der Fluoreszenzausbeuten zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Verhältnisse einiger wichtiger Parameter für den OH-Nachweis bei Verwendung der Anregungswellenlängen 282 nm und 308 nm. Bei Anregung mit 308 nm-Licht ist ein deutlich geringerer Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz zu erwarten. Zudem sind der OH-Absorptionsquerschnitt und die Fluoreszenzausbeute für die Anregung bei 308 nm höher als bei 282 nm.

Anregungswellenlänge / nm	282	308
Absorptionsquerschnitt OH	1	3.9
Absorptionsquerschnitt $O_3$	29	1
OH*-Fluoreszenzausbeute	1	1.4

Insgesamt ist bei Anwendung der 308 nm-Anregungswellenlänge die künstliche OH-Bildung durch den Laser um einen Faktor 160 geringer als bei 282 nm. Dadurch konnte die Interferenz bei aktuellen LIF-Instrumenten unter die Nachweisgrenze gedrückt werden (siehe z. B. Holland et al., 1995, 2003; Stevens et al., 1994). Allerdings ergeben sich aus der Verwendung der 308 nm-Strahlung höhere messtechnische Anforderungen, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen wird.

Die Interferenz wird neben photochemischen Eigenschaften des Ozons auch durch experi-

mentelle Parameter des LIF-Systems beeinflusst. Daher ist es angebracht, die Bedeutung für den in dieser Arbeit neuentwickelten OH-Messkanal spezifisch zu untersuchen und zu bewerten. Dies erfolgt in den Kapiteln 5 und 6.

#### 2.2.4 Zeitlich versetzte Fluoreszenzmessung

Bei der resonanten Fluoreszenzmessung muss zeitlich zwischen Laserstreulicht und Fluoreszenzphotonen getrennt werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Dazu ist zum einen gepulstes Laserlicht notwendig, zum anderen muss die OH\*-Fluoreszenzlebensdauer länger sein, als die Zeit, in der das Laserstreulicht abklingt. Bei Atmosphärendruck beträgt die OH\*-Lebensdauer nur etwa 1 ns, weshalb das Fluoreszenzlicht vollständig vom Laserpuls (typische Pulsbreite  $\approx 35$  ns HWB) überdeckt werden würde.

Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{Fl}}$  ist gegeben durch die natürliche Strahlungslebensdauer des angeregten Zustands und die Rate, mit der die angeregten OH-Radikale durch Stöße strahlungslos in den Grundzustand übergehen.

$$\frac{1}{\tau_{\text{Fl}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \sum_i k_{\text{SR}}^i \cdot [\text{M}_i] = A + \sum_i k_{\text{SR}}^i \cdot [\text{M}_i] \quad (2.11)$$

- $\tau_{\text{rad}}$ : natürliche Strahlungslebensdauer des OH-Radikals, 688 ns aus German (1975)
- $A$ : Einsteinkoeffizient für spontane Emission = reziproke natürliche Strahlungslebensdauer des OH-Radikals [ $\text{s}^{-1}$ ]
- $[\text{M}_i]$ : Teilchendichte des Gases  $i$  im umgebenden Gasvolumen [ $\text{cm}^{-3}$ ]
- $k_{\text{SR}}^i$ : Geschwindigkeitskonstante für die Stoßdeaktivierung durch das Gas  $i$  [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]

Maßgebend für die Stoßdeaktivierung des OH\* sind Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf. Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten für die Stoßdeaktivierung der angeregten OH-Radikale durch diese Gase und deren Anteil an der Luftzusammensetzung in der Troposphäre. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Wasserdampfgehalt in der Troposphäre stark variiert und zwischen 0 - 3% liegen kann.

Tabelle 2.3: Geschwindigkeitskonstanten für die Stoßdeaktivierung von angeregten OH-Radikalen aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand ( $\text{A}^2\Sigma^+$ ,  $v'=0$ ) bei 293 K durch  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie der relative Anteil dieser Gase an der Luftzusammensetzung (Wasserdampf variabel zwischen 0% und 3%).

Gas $\text{M}_i$	$k_{\text{SR}}^i$ [ $10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]	Anteil [%]	Quelle
$\text{N}_2$	$3.4 \pm 0.1$	78	Bailey et al. (1997)
$\text{O}_2$	$13.9 \pm 0.4$	20.5	Bailey et al. (1997)
$\text{H}_2\text{O}$	$69.1 \pm 5$	$\approx 1.5$	Bailey et al. (1999)

Für den zeitlichen Intensitätsverlauf  $I_{\text{Fl}}$  der OH\*-Fluoreszenz, die mit Eintreffen des Laserpulses in der Messzelle beginnt, folgt

$$I_{\text{Fl}} \propto A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Fl}}}\right). \quad (2.12)$$

Die Stärke der Fluoreszenz ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit  $A$  zwischen oberem und unterem Zustand und der Zeitverlauf ist exponentiell abnehmend, da die angeregte OH\*-Population nach 1. Ordnung durch Strahlung und Stoßdeaktivierung in den Grundzustand zurückkehrt.

Wird die OH-Anregung und Fluoreszenzmessung bei niedrigem Druck durchgeführt, wird die Fluoreszenzlebensdauer verlängert, da die Stoßrelaxation mit abnehmendem Druck gegenüber der Fluoreszenz unterdrückt wird. Beispielsweise ergibt sich bei einem Druck von 3.5 hPa mit den Angaben aus Tabelle 2.3 eine Fluoreszenzlebensdauer von  $\tau_{\text{Fl}} \approx 150$  ns. Durch diese Verlängerung der Lebensdauer können die OH\*-Fluoreszenzphotonen nach dem Abklingen des Laserstreulichts gemessen werden.

Abbildung 2.3 zeigt schematisch, wie die zeitlich versetzte Fluoreszenzmessung abläuft. Bevor der Laserpuls das Nachweisvolumen erreicht, wird zunächst die Verstärkung des Detektors abgeschaltet. Dadurch wird die Elektronik vor dem sehr intensiven Laserstreulicht geschützt.

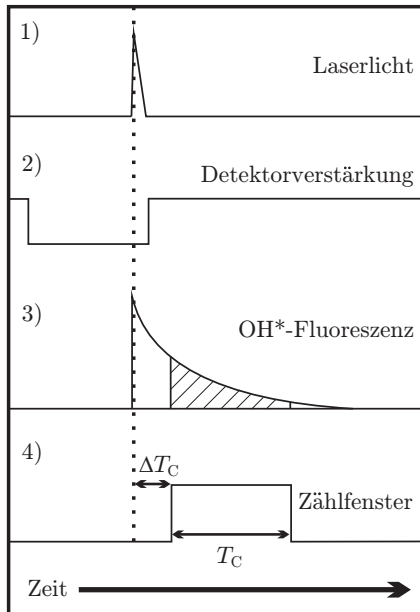


Abbildung 2.3: Prinzipbild zur zeitlichen Trennung zwischen Laserlicht und OH\*-Fluoreszenz bei der OH\*-Fluoreszenzmessung.

- 1) Laserpuls,
- 2) Verstärkung des Detektors (oben = Verstärkung ein, unten = Verstärkung aus),
- 3) Zeitverlauf der OH\*-Fluoreszenz. Im schraffierten Bereich werden die Fluoreszenzphotonen gezählt.
- 4) Zählfenster in dem die OH\*-Fluoreszenzphotonen akkumuliert werden. Der Zeitverlauf der Signale wiederholt sich periodisch mit der Pulswiederholfrequenz des Lasers.

Mit Eintreffen des Laserpulses im Nachweisvolumen, beginnt die OH\*-Fluoreszenz, die über die Zeit gemäß Gleichung (2.12) exponentiell abfällt. Nach Abklingen des Laserstreulichts

## 2. GRUNDLAGEN

---

wird die Verstärkung des Detektors wieder eingeschaltet. Ab diesem Zeitpunkt können Fluoreszenzphotonen detektiert werden. Die eigentliche Messung der OH\*-Fluoreszenz geschieht in einem Zählfenster der Länge  $T_C$ , das nach der Zeit  $\Delta T_C$  nach dem Maximum des Laserpulses aktiviert wird. Die in diesem Zählfenster detektierten Photonen werden gezählt und aufsummiert. Von der gesamten OH\*-Fluoreszenz wird daher nur der in Abbildung 2.3 schraffierte Bereich gemessen.

Aus dem zeitlichen Fluoreszenzverlauf nach Gleichung (2.12) erhält man durch zeitliche Integration den Anteil nachweisbarer Fluoreszenzphotonen mit

$$\eta'_{FI} = \frac{A}{A + \sum_i k_{SR}^i \cdot [M_i]} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\Delta T_C}{\tau_{FI}}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta T_C + T_C}{\tau_{FI}}\right) \right]. \quad (2.13)$$

$\eta'_{FI}$  wird auch als Fluoreszenzausbeute bezeichnet und enthält zwei wichtige Terme. Der zeitunabhängige Quotient gibt den Anteil der angeregten OH-Radikale an, die unter Abstrahlung von Fluoreszenzphotonen in den Grundzustand übergehen. Der zweite Term gibt an, welcher Bruchteil der Fluoreszenz in das zeitliche Zählfenster des Detektionssystems fällt.

Die Fluoreszenzausbeute bestimmt damit die Anzahl der pro Laserpuls messbaren Fluoreszenzphotonen  $N_{OH}$ . Daneben tragen zur registrierten Photonenanzahl  $N$  im Zählfenster der lasergenerierte Streulichtuntergrund  $N_L$  sowie das Detektordunkelsignal  $N_D$  und durch die Düse einfallendes Sonnenlicht  $N_S$  bei

$$N = N_{OH} + N_L + N_D + N_S \quad \text{mit} \quad [N] = \text{cts}. \quad (2.14)$$

Das Laserstreulicht entsteht durch Streuung des Laserpulses an Luftmolekülen (Rayleigh-Streuung) oder angesaugten Partikeln (Mie-Streuung) sowie an Oberflächen in der Messzelle (z. B. Ein- und Austrittsfenster). Das Detektordunkelsignal ist so klein, dass es gegenüber den anderen Signalbeiträgen vernachlässigt werden kann. Der vom Sonnenlicht erzeugte Untergrund wird durch ein zweites, längeres Zählfenster weit nach dem Abklingen der OH\*-Fluoreszenz gemessen (in Abbildung 2.3 nicht abgebildet). In diesem Bereich treten nur noch laserunabhängige Untergrundbeiträge auf.

Aus der pro Laserpuls ermittelten Photonenzahl  $N$  folgt, unter Vernachlässigung des Detektordunkelsignals, die mittlere Zählrate  $S^+$  bezogen auf eine Sekunde mit

$$S^+ = S_{OH}^+ + S_L^+ + S_S^+ \quad \text{mit} \quad [S^+] = \text{cts} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (2.15)$$

Es gilt dabei

$$S_i^+ = N_i \cdot PWF \quad \text{mit} \quad i = \text{OH}, \text{L}, \text{S}, \quad (2.16)$$

wobei  $PWF$  die Pulswiederholfrequenz des Lasers (in Hz) ist. Durch den Abzug des Sonnenlichtanteils  $S_S^+$  folgt für den rein laserabhängigen Anteil  $S'$  der mittleren Zählrate

$$S' = S^+ - S_S^+ = S_{OH}^+ + S_L^+, \quad (2.17)$$

bzw. für das mittlere OH-Signal  $S_{OH}^+$

$$S_{OH}^+ = S' - S_L^+. \quad (2.18)$$

Der Anteil des Laserstreulichts  $S_L^+$  wird durch eine Untergrundmessung ermittelt (siehe Abschnitt 3.6). Die laserabhängigen Signalanteile werden auf die Laserleistung  $P_L$  normiert, so dass für das normierte OH-Signal  $S_{OH}$  gilt

$$S_{OH} = \frac{S_{OH}^+}{P_L} = \frac{S' - S_L^+}{P_L} = S - S_L \quad \text{mit } [S_{OH}] = \text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}. \quad (2.19)$$

Darin ist  $S$  die normierte Zählrate, die sowohl das OH\*-Fluoreszenzsignal als auch die lasergenerierten Untergrundanteile enthält. Mit Hilfe der OH-Nachweisempfindlichkeit  $C_{OH} [\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}]$  wird aus dem normierten OH-Signal  $S_{OH}$  eine OH-Konzentration bestimmt nach

$$[\text{OH}] = \frac{S_{OH}}{C_{OH}}. \quad (2.20)$$

Wie die Nachweisempfindlichkeit ermittelt wird, wird in Abschnitt 2.2.6 beschrieben. Der genaue Ablauf der Signalerfassung beim hier behandelten Instrument wird in Abschnitt 3.6 erläutert.

### 2.2.5 Prinzipaufbau des LIF-Instruments

Das LIF-Instrument setzt sich, stark vereinfacht, aus drei Hauptkomponenten zusammen:

1. dem Lasersystem, das die Strahlung mit 308 nm Wellenlänge erzeugt,
  2. der OH-Messzelle, in der der eigentliche OH-Nachweis bei niedrigem Druck stattfindet und
  3. der Messelektronik, mit der die Fluoreszenzphotonen detektiert und gezählt werden.
- Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Aufbau des LIF-Instruments.

Im Folgenden wird der grundlegende Aufbau des Lasersystems und der Messzellen beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungsmaßnahmen am Gesamtsystem und den Messzellen bezüglich der geplanten Einsätze in der freien Troposphäre werden in den Abschnitten 3.3 bis 3.5 behandelt. Die Datenerfassung mit dem neuen Instrument wird in Abschnitt 3.6 behandelt. Eine ausführliche Beschreibung des ursprünglichen Jülicher LIF-Instruments zur Messung von OH und HO<sub>2</sub>, das Grundlage für die hier beschriebene Neuentwicklung ist, ist in Hofzumahaus und Holland (1993) und Holland et al. (1995) zu finden.

#### Das Lasersystem

Für den OH-Nachweis wird Laserlicht mit einer Grundwellenlänge von 308.16 nm benötigt, das über einen Bereich von etwa 100 GHz durchstimmbar ist. Für die zeitlich versetzte Fluoreszenzmessung wird gepulste Strahlung mit einer Pulswiederholfrequenz im Bereich von 1 kHz bis 10 kHz benötigt. Die spektrale Bandbreite des Pulses sollte ähnlich groß sein wie die zur Anregung genutzte, dopplerverbreiterte OH-Linienbreite, die im Bereich von 3 GHz (bei 293 K) liegt. Die Strahlung wird von einem mehrstufig aufgebauten Lasersystem bereitgestellt. Es besteht aus einem Farbstofflaser (NLG Tintura), der von einem frequenzverdoppelten, diodengepumpten Nd:YAG-Laser (Spectra Physics Navigator j40-XSC30-532Q)



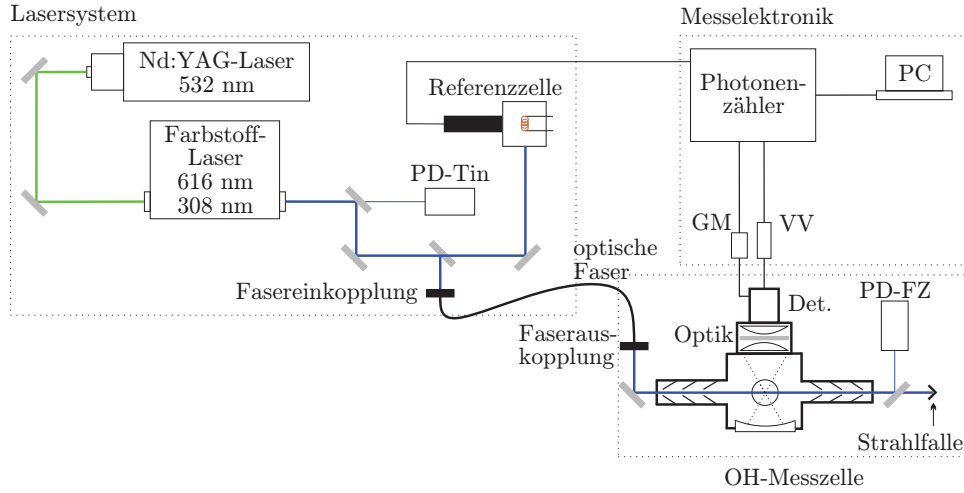


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des LIF-Instrumentenaufbaus, bestehend aus Lasersystem, Messzelle und Messelektronik. PD-Tin = Photodiode zur Leistungsmessung am Ausgang des Farbstofflasers, PD-FZ = Photodiode zur Messung der Leistung hinter der Messzelle und Leistungsnormierung für die OH\*-Fluoreszenzmesswerte, Det. = Detektor, VV = Vorverstärker, GM = Schaltmodul für die Detektor Hochspannung.

gepumpt wird. Der Pumplaser ist gütegeschaltet und kann mit einer Pulswiederholfrequenz (PWF) zwischen einigen Hertz bis 20 kHz betrieben werden. Typische Betriebsparameter liegen zwischen 2 kHz und 8.5 kHz. Bei 8.5 kHz beträgt die Ausgangsleistung bei 532 nm ca.  $P_L = 4.3 \text{ W}$ . Der Farbstofflaser wird mit einer Farbstofflösung bestehend aus 80 mg Rhodamin 101 pro 1 Liter Ethanol betrieben. Mit Hilfe eines Prismenblocks aus drei Dispersionsprismen wird über einen motorisierten Spiegel (Prismen-Endspiegel) die Grundwellenlänge des Lasers eingestellt. Bei 560 nm beträgt die Linienbreite in diesem Fall weniger als 90 GHz (Herstellerangabe). Eine engere Auswahl der Wellenlänge wird durch ein Luftspaltetalon erreicht, das ebenfalls über einen motorisierten Halter angesteuert werden kann. Durch den Einsatz des Etalons wird die Bandbreite auf 3 GHz (bei 616 nm) reduziert. Durch synchrones Verfahren des Prismen-Endspiegels und des Etalons kann die Wellenlänge des Tintura kontinuierlich variiert werden. Die kleinstmögliche Schrittweite beträgt dabei etwa 0.1 pm, typischerweise wird eine Schrittweite von 0.5 pm bezogen auf 616 nm (entspricht 0.8 GHz bezogen auf 308 nm) genutzt. Die Synchronisierung der optischen Elemente stellt sicher, dass die Durchlasskurve des Etalons immer mit dem Maximum der Prismen-Verstärkungskurve übereinstimmt. Die Grundwellenlänge des Tintura (hier 616.32 nm) wird durch einen BBO-Kristall auf die für die OH-Anregung benötigte Wellenlänge von 308.16 nm frequenzverdoppelt. Die spektrale Breite der Laserpulse beträgt bei 308 nm etwa 6 GHz, die Halbwertsbreite (HWB) des Puls beträgt 26 ns. Typische Ausgangsleistungen des Farbstofflasers liegen, abhängig von der Pulswiederholfrequenz, zwischen 70 mW (2 kHz) und 180 mW (8.5 kHz) bei 308 nm.

Das Laserlicht wird hinter dem Farbstofflaser über zwei Spiegel umgelenkt und mit Hilfe einer Strahlteilerplatte in zwei Strahlen aufgeteilt. Etwa 10% des Lichts werden über einen weiteren Spiegel zur Referenzzelle gelenkt. In der Referenzzelle werden mit Hilfe einer rot

glühenden Glühwendel hohe OH-Konzentrationen durch die Pyrolyse von Wasserdampf erzeugt. Die OH-Radikale werden vom Laserlicht angeregt, die Fluoreszenzphotonen von einem Detektor (PerkinElmer MH-983P) detektiert und an die Zählerelektronik übertragen. Das in der Referenzzelle gewonnene OH-Anregungsspektrum wird zur Kontrolle der Laserwellenlänge genutzt. Der Hauptanteil des Lichts (etwa 90%) wird in eine optische Faser (Oz Optics, QMMJ-5,5HP-UVVIS-200/240-3AS-6) eingekoppelt und zur OH-Messzelle geleitet. Am Ende der Faser wird der Strahl auf etwa 8 mm Durchmesser aufgeweitet, kollimiert und über einen Spiegel in die Messzelle eingekoppelt. Hinter der Messzelle werden etwa 1.5% des Lichts zur Messung der Laserleistung auf eine Photodiode gelenkt. Der Rest wird in einer Strahlfalle absorbiert. Alle aufgenommenen OH\*-Fluoreszenzsignale werden auf das Signal der Photodiode hinter der Messzelle normiert, die regelmäßig gegen die Messung mit einem Leistungsmesskopf kalibriert wird. Abhängig von der Pulswiederholfrequenz werden in der Messzelle Leistungen zwischen 5 mW und 30 mW erreicht. Sollen neben OH-Radikalen auch HO<sub>2</sub>-Radikale gemessen werden, wird eine zweite Messzelle benötigt. In diesem Fall wird der Laserstrahl hinter dem Farbstofflaser in drei Teilstrahlen aufgeteilt, wobei OH- und HO<sub>2</sub>-Zelle annähernd die gleiche, entsprechend verringerte, Leistung erhalten.

### Messzellen und Photonenzähler

Wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert wurde, werden die OH-Anregung und der Fluoreszenznachweis in einer Messzelle bei niedrigem Druck durchgeführt. Die Zelle besteht aus einem schwarz eloxierten Aluminiumwürfel mit einer Kantenlänge von 10 cm. Auf der Oberseite der Zelle sitzt eine Düse mit einem Durchmesser zwischen 0.4 mm und 1 mm. Durch die Düse wird mittels einer an der Unterseite der Zelle angeschlossenen Pumpe Außenluft angesaugt. Der resultierende Zellendruck beträgt in der Regel 1-8 hPa. In der Zelle bildet sich dadurch ein schneller Gasstrahl mit einer Durchflussmenge von etwa 1-7 slm<sup>1</sup> aus. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Schnitt durch die Ebene aus Laser- und Gasstrahl einer solchen Messzelle.

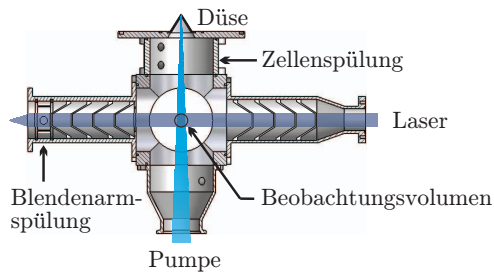


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer OH-Messzelle. Schnitt durch die aus Laser- und Gasstrahl aufgespannte Ebene. Detektionsoptik und Hohlspiegel liegen oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene und sind nicht eingezeichnet. Siehe dazu auch Abbildung 2.4.

An zwei gegenüberliegenden Seiten der Messzelle befinden sich Blendenarme, durch die das Laserlicht in die Zelle ein- bzw. ausgekoppelt wird (siehe auch Abbildung 2.4). Die Blenden in diesen Armen dienen zur Unterdrückung von Laserstreulicht und unterdrücken den Einfall von Umgebungslicht in die Zelle. An den äußeren Enden der Blendenarme befindet sich

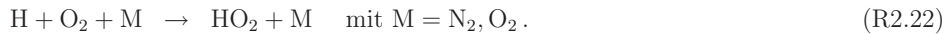
<sup>1</sup>slm = 1 l/min bei  $T = 273\text{ K}$  und  $p = 1013\text{ hPa}$

jeweils ein Quarzglasfenster, durch das der Laserstrahl ein- bzw. ausgekoppelt wird. Um Verunreinigungen der Blendenarme zu verhindern, werden sie mit einem konstanten Gasfluss ( $\text{N}_2$  oder Ar) in der Größenordnung von 100 sccm gespült. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Messzelle selber zu spülen. Dazu befindet sich an der Oberseite der Zelle, unterhalb der Düse, ein entsprechender Zudosierungsflansch. In der Mitte der Zelle trifft der Laserstrahl senkrecht auf die durchströmende Außenluft. Das Schnittvolumen aus Gas- und Laserstrahl bildet das Nachweisvolumen, in dem OH-Radikale zur Fluoreszenz angeregt werden können. Dieses Volumen wird durch eine Optik auf einen Detektor abgebildet. Auf der dem Detektor gegenüberliegenden Seite der Zelle befindet sich ein Hohlspiegel, durch den der effektive, vom Detektor gesehene Raumwinkel etwa verdoppelt wird. Die Detektorsignale werden über einen Vorverstärker an den Photonen-zähler übertragen, der über einen Computer ausgelesen und gesteuert wird. Mit Hilfe eines Schaltmoduls wird die Verstärkung des Detektors für die Zeitdauer des Laserpulses stark reduziert, um ihn vor dem intensiven Laserstreulicht zu schützen. Eine nähere Beschreibung der für das hier beschriebene Instrument eingesetzten Messzellen und der Messelektronik befinden sich in den Abschnitten 3.3 bzw. 3.6.

Die Messung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen wird in einer zweiten Messzelle durchgeführt. Kurz vor dem Nachweisvolumen wird dem Gasstrom NO zugesetzt (siehe auch Abbildung 3.6). Die in der Probenluft vorhandenen  $\text{HO}_2$ -Radikale reagieren nach (R2.11) mit dem NO zu OH, bevor sie das Nachweisvolumen erreichen. In der  $\text{HO}_2$ -Zelle werden daher die Summe aus OH und  $\text{HO}_2$  nach dem oben beschriebenen Messprinzip nachgewiesen. Bei gleichzeitiger Messung der OH-Konzentration kann aus diesem Summensignal die  $\text{HO}_2$ -Konzentration berechnet werden. Für eine ausführlichere Beschreibung der Messung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz siehe z. B. Fuchs (2006) und Fuchs et al. (2011).

### 2.2.6 Kalibrierung

Das LIF-Messprinzip ist kein absolutes Verfahren. Um aus der gemessenen Zahl der Fluoreszenzphotonen eine OH-Konzentration bestimmen zu können, muss die Nachweisempfindlichkeit des Instruments bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen der vermessenen OH-Konzentration und dem Messsignal ist, anders als bei einer Absorptionsmessung (z. B. DOAS), sehr komplex (siehe Abschnitt 4.1). Daher muss die Nachweisempfindlichkeit experimentell bestimmt werden, indem Luft mit einer bekannten OH-Radikalkonzentration mit dem LIF-Instrument vermessen wird. Aufgrund der hohen Reaktivität des OH-Radikals gibt es kein lagerfähiges Kalibriergas. Daher müssen die Radikale in-situ direkt vor der Düse des LIF-Instruments erzeugt werden. Dies geschieht über die Photolyse von Wasserdampf bei  $\lambda = 185 \text{ nm}$  unter atmosphärischen Bedingungen (1013 hPa und  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle \approx 1\%$ ) nach



OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikale werden dabei in gleicher Konzentration erzeugt. Abbildung 2.6 zeigt die Radikalquelle, die in dieser Arbeit zur Kalibrierung des LIF-Instruments genutzt wird. Sie wurde von Aschmutat et al. (1994), Schultz et al. (1995) und Sedlacek (2001) am Forschungszentrum Jülich entwickelt. Das Verfahren ist mittlerweile ein Standard zur Kalibrierung vieler LIF-Geräte geworden (Creasey et al., 1997; Faloona et al., 2004; Hard et al., 2002;

Holland et al., 2003; Kanaya et al., 2001).

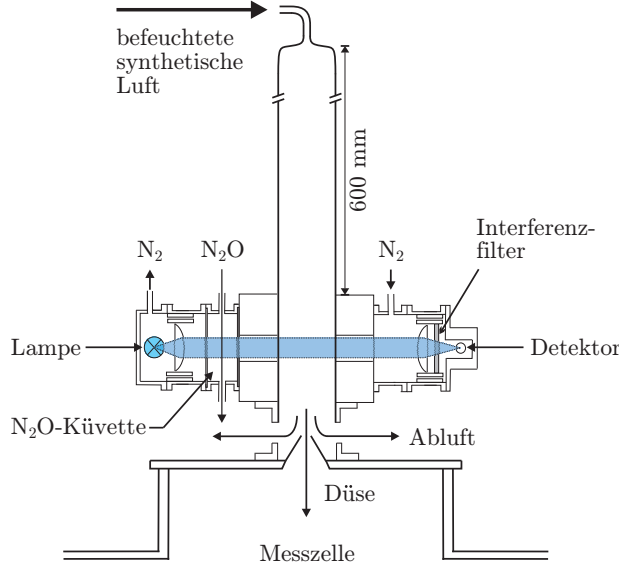


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Radikalquelle zur Kalibrierung des LIF-Instruments. Befeuchtete synthetische Luft wird mit dem Licht einer Quecksilberdampf-Lampe ( $\lambda = 185 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Dabei entstehen OH-Radikale, die in der Messzelle nachgewiesen werden. Aus der Lichtintensität der Lampe, Feuchte, Temperatur, Druck und Gasfluss kann die OH-Konzentration berechnet werden.

Die Radikalquelle besteht aus einem 600 mm langen Strömungsrohr mit 17 mm Durchmesser, an das eine Bestrahlungseinheit angeschlossen ist. Die Quelle wird von einem Gasmischsystem (in Abbildung 2.6 nicht dargestellt) mit einem Gasstrom von etwa 20 slm befeuchteter, synthetischer Luft versorgt. Die Feuchtigkeit des Gasstroms kann im Gasmischsystem entsprechend typischer troposphärischer Wassermischungsverhältnisse variiert werden und liegt bei Standardkalibrierungen bei etwa 1%. In 64 mm Abstand zur Düse erreicht die Luft die 10 mm breite Bestrahlungszone, in der der Wasserdampf durch das Licht einer Quecksilberdampf-Lampe photolysiert wird und OH-Radikale entstehen. Die Intensität des Lampenlichts wird von einem CsI-Detektor (Hamamatsu R10825 CsI-Solarblind) gemessen. Die spektrale Empfindlichkeit des Detektors und der Einsatz eines Interferenzfilters (185 nm,  $FWHM = 27.5 \text{ nm}$ ) vor dem Detektor gewährleisten, dass nur die für die Wasserdampfphotolyse relevante Strahlung mit  $\lambda = 185 \text{ nm}$  detektiert wird. Um Absorption der Strahlung durch Sauerstoff außerhalb des Strömungsrohrs zu verhindern, wird der Lichtweg mit Stickstoff gespült. Zwischen Lampe und Strömungsrohr befindet sich eine Küvette, in der die Intensität der 185 nm-Strahlung durch Absorption in  $\text{N}_2\text{O}$  (Linde AG, Reinheit 2.5) abgeschwächt werden kann. Die Strahlungsintensität kann so eingestellt werden, dass OH-Radikalkonzentrationen im Bereich von  $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  bei einem Wassermischungsverhältnis von etwa 1% erzeugt werden.

Mit dem LIF-Instrument wird nur ein Teil des durch die Kalibrierquelle strömenden Gasstroms gesammelt (abhängig vom Düsendurchmesser etwa 5 – 30%). Der Überschuss fließt als Abluft seitlich an der Düse ab. In der Abluft werden Feuchtigkeit und Temperatur des Gasstroms mit einem Taupunkthygrometer (Vaisala, DMP501) gemessen.

## 2. GRUNDLAGEN

---

Die Rate, mit der OH-Radikale in der Bestrahlungszone erzeugt werden, ist gegeben durch

$$\frac{d}{dt}[\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda) \Phi_{\text{OH}} F. \quad (2.21)$$

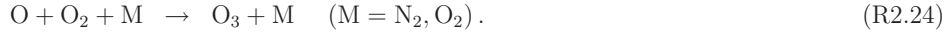
Mit

- $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  dem Absorptionsquerschnitt von Wasser bei 185 nm [ $\text{cm}^2$ ],
- $\Phi_{\text{OH}}$  der Quantenausbeute für OH [dimensionslos] und
- $F$  der Photonenflussdichte der Lampe bei 185 nm [Photonen  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Durch Integration von Gleichung (2.21) über die Belichtungszeit  $t_{\text{rad}}$  ergibt sich die OH-Konzentration zu

$$[\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{OH}} F t_{\text{rad}}. \quad (2.22)$$

Eine Integration über die Wellenlänge kann unberücksichtigt bleiben, da der Wasserabsorptionsquerschnitt im Bereich von 185 nm keine charakteristische Struktur zeigt und durch einen mittleren Absorptionsquerschnitt ersetzt werden kann. Der Photonenfluss der Lampe und die Bestrahlungszeit sind stark von der eingesetzten Lampe bzw. dem Aufbau der Radikalquelle und dem Gasstrom abhängig. Daher ist eine direkte Messung des Produkts  $F \cdot t_{\text{rad}}$  schwierig. Durch eine Ozonmessung kann dieses Problem umgangen werden. Neben Wasserdampf wird in der Radikalquelle auch Sauerstoff durch die 185 nm-Strahlung photolysiert, wobei Ozon entsteht:



Analog zu Gleichungen (2.21) und (2.22) gilt für die erzeugte Ozonkonzentration

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \Phi_{\text{O}_3} F t_{\text{rad}}. \quad (2.23)$$

Für Sauerstoff muss hier ein effektiver Absorptionsquerschnitt definiert werden, da Sauerstoff im Bereich von  $\lambda = 185 \text{ nm}$  eine sehr ausgeprägte Struktur (Schumann-Runge Banden) aufweist. Dieser Querschnitt wurde separat bestimmt, Informationen dazu finden sich in Hofzumahaus et al. (1996, 1997), Cantrell et al. (1997), Sedlacek (2001).

Durch Kombination der Gleichungen (2.22) und (2.23) erhält man für die OH-Konzentration

$$[\text{OH}] = [\text{O}_3] \frac{[\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{OH}}}{[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \Phi_{\text{O}_3}}. \quad (2.24)$$

Zwischen Ozonkonzentration und Lampenintensität besteht ein linearer Zusammenhang, wie in Fuchs (2006) gezeigt wird. Der Detektor wird in einer separaten Messung gegen die erzeugte Ozonkonzentration kalibriert. Die Linearität des Detektors in Bezug auf die 185 nm-Strahlung wurde von Sedlacek (2001) gezeigt. Es gilt

$$[\text{O}_3] = \frac{a I_{185}}{Q_v}. \quad (2.25)$$

Mit

- $a$  dem Kalibrationsfaktor des Detektorsignals in Bezug zur Ozonproduktion  $[\frac{\text{ppb L/min}}{\text{V}}]$ ,
- $I_{185}$  dem Detektorsignal [V] und
- $Q_v$  dem Volumenfluss des Kalibrierergases [slm].

Für die in der Radikalquelle erzeugte OH-Konzentration ergibt sich damit aus den Gleichungen (2.24) und (2.25)

$$[\text{OH}] = \frac{a I_{185}}{Q_v} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{OH}}}{[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \Phi_{\text{O}_3}}. \quad (2.26)$$

Da alle Parameter in dieser Gleichung hinreichend genau bekannt bzw. messbar sind, kann die erzeugte OH-Konzentration berechnet werden. Die Geometrie und Strömungsbedingungen der Radikalquelle sind dabei so ausgelegt, dass es zwischen der Beleuchtungszone und der Düse der LIF-Messzelle nicht zu Radikalverlusten kommt. Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die in Gleichung (2.26) benötigten Parameter inklusive ihrer relativen Fehler.

Tabelle 2.4: Übersicht über die bei der Kalibrierung benötigten Parameter zur Berechnung der OH-Konzentration. Der angegebene Wert für  $I_{185}$  entspricht einem typischen Messwert mit abgeschwächter Strahlung.

Parameter	Wert	Fehler ( $1\sigma$ ) / %	Quelle
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	$7.1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	3	Hofzumahaus et al. (1997) Cantrell et al. (1997)
$\Phi_{\text{OH}}$	1.0	<0.5	Engel et al. (1992)
$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$	$1.26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	4	Sedlacek (2001)
$\Phi_{\text{O}_3}$	2.0	<0.5	Stöchiometrisch aus (R2.23), (R2.24)
$\langle \text{H}_2\text{O} \rangle$	0.01	2	
$\langle \text{O}_2 \rangle$	0.205	2.5	
$a$	$10.5 \frac{\text{ppb L/min}}{\text{V}}$	5	gemessen
$Q_v$	20 L/min	2.5	gemessen
$I_{185}$	3.0 V	5	gemessen
Gesamtfehler		9.6	Gaußsche Fehlerfortpflanzung

Die Unsicherheit in der Berechnung der von der Radikalquelle erzeugten OH-Konzentration definiert die absolute Messgenauigkeit des LIF-Instruments. Aus den in Tabelle 2.4 angegebenen Einzelfehlern ergibt sich eine  $1\sigma$ -Genauigkeit der Kalibrierung und damit der des LIF-Instruments von etwa 10% (siehe z. B. auch Holland et al., 2003). Dieser Wert wurde durch Vergleichsmessungen mit dem DOAS-System an der Simulationskammer SAPHIR in Jülich bestätigt (Schlosser et al., 2009, 2007).



## 3

# Das neue LIF-Instrument

Das neue Instrument soll flexibel sowohl am Boden als auch bei Flugeinsätzen bis in die untere Stratosphäre nutzbar sein. Im Gegensatz zu Bodenmessungen und dem Einsatz auf dem Zeppelin NT (IEK8, 2011; Zeppelin, 2011), die mit dem bisherigen LIF-Instrument möglich waren, müssen für Einsätze eines LIF-Instruments in der freien Troposphäre die besonderen Bedingungen bei Flugzeuganwendungen berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.2). Diese führen zu einer Neuentwicklung, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Ein wesentlicher Punkt ist dabei das in Abschnitt 3.3 beschriebene Lufterlasssystem, durch das sich auch das Design der in 2.2.5 beschriebenen, bisher genutzten Messzellen grundlegend ändert. Im Folgenden werden die durchgeführten Entwicklungen beschrieben (Abschnitte 3.3 bis 3.5). In Abschnitt 3.6 wird die neue Datenaufnahme behandelt und die in Abschnitt 2.2.4 eingeführte OH\*-Fluoreszenzsignalaufnahme genauer erläutert.

## 3.1 Das Forschungsflugzeug HALO

Der erste Einsatz des neuen Instruments in der freien Troposphäre ist auf dem Forschungsflugzeug HALO (siehe Abbildung 3.1) geplant. Das Akronym HALO steht für „High Altitude and Long range research aircraft“ und bezeichnet das vom DLR betriebene, neue Flugzeug für die Atmosphärenforschung (DLR, 2009a).



Abbildung 3.1: Das Forschungsflugzeug HALO im Anflug auf den Flughafen in Oberpfaffenhofen. (DLR, 2009a)



### 3. DAS NEUE LIF-INSTRUMENT

---

Mit HALO wird es erstmals möglich sein, Messungen bis in die untere Stratosphäre (maximale Flughöhe 15.5 km) über große Reichweiten (bis zu 12500 km) und mit großer Nutzlast (3000 kg) durchzuführen. Das Flugzeug ist eine modifizierte Business Maschine des Typs G550 der Firma Gulfstream Aerospace Cooperation. Zu den Flugzeugmodifikationen gehören unter anderem 29 Öffnungen in der Flugzeughaut, an denen Instrumente und Lufteinlässe befestigt werden können. Zwölf dieser Öffnungen befinden sich an der Oberseite und elf an der Unterseite des Flugzeugs. Zusätzlich gibt es sechs große sogenannte ViewPorts (Durchmesser 515 mm), von denen sich je zwei an der Ober-, zwei an der Unterseite und zwei seitlich am Flugzeug befinden. Für wissenschaftliche Instrumente steht eine Fläche von etwa 20 – 30 m<sup>2</sup> und eine elektrische Leistung von 55 kW zur Verfügung. Weitere technische Daten des Flugzeugs sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Technische Daten zum Forschungsflugzeug HALO (DLR, 2009a)

<b>Dimensionen Flugzeug</b>	
Länge	29.4 m
Höhe	7.9 m
Flügelspannweite	28.5 m
Anzahl Instrumentenöffnungen	23
Anzahl ViewPorts	6
<b>Dimensionen Kabine</b>	
Länge	15.3 m
Höhe	1.88 m
Breite	2.24 m
Volumen	47.3 m <sup>3</sup>
<b>Flugeigenschaften</b>	
maximale Flughöhe	15500 m
mittlere Flughöhe	13100 m
maximale Geschwindigkeit	Mach 0.885
Reichweite bei Mach 0.8	12500 km
maximale zusätzliche Nutzlast	3000 kg
elektrische Leistung für wissenschaftliche Experimente	55 kW

## 3.2 Messtechnische Änderungen gegenüber Bodenmessungen

Wie bereits erwähnt, wurde das bisher am Forschungszentrum Jülich vorhandene LIF-Instrument zur Messung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen am Boden und auf dem Zeppelin NT eingesetzt. Die Flugeigenschaften des Zeppelin NT mit einer vergleichsweise langsamen Fluggeschwindigkeit (30-80 km/h) und niedrigen Flughöhe (1000 m) ermöglichen den Einsatz des bisher am Boden eingesetzten LIF-Instruments auf dem Zeppelin ohne größere Modifikationen. Insbesondere müssen die Messzellen für den Zeppelineinsatz nicht geändert werden. Für den Einsatz auf dem Flugzeug HALO bzw. einem generellen Einsatz auf Flugzeugen in der freien Troposphäre gilt dies nicht mehr.

Eine wesentliche Neuerung beim Einsatz auf einem Flugzeug ist die hohe Fluggeschwindigkeit. Beim Einsatz des Instruments am Boden oder auf dem Zeppelin NT wurde bisher die Außenluft direkt aus der Umgebungsluft in die Messzellen angesaugt. Durch die Gasexpansion hinter der Düse ist die Luftströmung in diesem Fall schneller ( $> 200$  m/s) als die Luftströmung außerhalb der Zelle, quer zur Düse (max. 25 m/s). HALO hat eine Fluggeschwindigkeit von etwa 250 m/s, die in der gleichen Größenordnung wie die Strömungsgeschwindigkeit der Luft hinter der Düse liegt. Würde hier die Luft direkt angesaugt werden, ergäbe sich eine Querströmung hinter der Düse, die dazu führt, dass die Luft schnell die Düsenwand berührt. OH-Messungen wären damit aufgrund der hohen Radikalverluste nicht mehr möglich. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft muss daher beim Flugzeugeinsatz vor der Probennahme abgebremst werden. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass sich an der Flugzeugaußenhaut im Flug eine turbulente Grenzschicht ausbildet. Innerhalb dieser Grenzschicht hat die Luft immer wieder Kontakt mit der Flugzeughaut. Eine Probennahme innerhalb dieser Schicht würde demnach ebenfalls durch große Radikalverluste gekennzeichnet sein. Aus diesem Grund wird ein größerer Abstand zwischen Düse und Flugzeughaut benötigt als er bei Boden- oder Zeppelinanwendung nötig ist. Da die Messzellen im Innern des Flugzeugs sitzen, wird durch diese Vorgabe der Abstand zwischen Probennahme (Düse) und OH-Nachweis (in der Messzelle) gegenüber den bisher verwendeten Instrumenten stark vergrößert. Dies hat direkten Einfluss auf die OH-Nachweisempfindlichkeit und die Interferenzanfälligkeit des neuen Instruments, auf die in Kapitel 4 und Kapitel 5 eingegangen wird.

Im Gegensatz zum Einsatz am Boden oder auf dem Zeppelin werden beim Einsatz auf HALO große Höhenunterschiede zwischen Boden und 15.5 km Höhe überwunden. Mit der Flughöhe ändert sich der Außendruck im Bereich von  $p = 1000$  hPa (Boden) bis  $p = 120$  hPa (15 km). Beim geplanten Einsatz auf HALO ist es nicht vorgesehen das Saugvermögen der Pumpe zu variieren, um den Zellendruck auf verschiedenen Flughöhen konstant zu halten. Ein Grund dafür ist, dass bei großen Flughöhen die Pumpe gedrosselt werden müsste, um den Zellendruck konstant zu halten. Dies hat Auswirkungen auf den Volumenfluss und die Strömungsgeschwindigkeit in der Messzelle und damit auch auf den Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz (siehe Kapitel 5). Die LIF-Messzellen werden daher mit konstantem Saugvermögen der Pumpe betrieben was zur Folge hat, dass der Zellendruck dem Außendruck bei Höhenänderungen folgt. Da die Nachweisempfindlichkeit des LIF-Instruments unter anderem vom Zellendruck und vom Verhältnis des Zellendrucks zum Außendruck abhängt (siehe auch Abschnitt 4.2), wird sie sich beim Einsatz des Instruments auf einem Flugzeug mit der

Flughöhe ändern. Bei Zeppelinflügen tritt dieser Effekt zwar auch auf, aufgrund der vergleichsweise niedrigen Flughöhen ist er aber relativ klein und kann nachträglich korrigiert werden. Um die Änderung der OH-Nachweisempfindlichkeit kontrollieren zu können, ist daher im benötigten Lufteinlasssystem eine Kalibriereinheit (siehe Abschnitt 3.3.2) vorgesehen, mit der der OH-Messkanal im Flug kalibriert werden kann.

Die Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit, der Abstand zur Flugzeugaußenhaut und die Notwendigkeit einer Kalibriereinheit, die im Flug genutzt werden kann, führen dazu, dass beim Einsatz des LIF-Instruments auf einem Flugzeug ein spezielles Lufteinlasssystem benötigt wird, das diese Vorgaben erfüllt.

Für den Einsatz auf HALO ist eine Zulassung erforderlich, die den mechanischen und elektrischen Aufbau des Instruments sowie eine Risikoanalyse des Instruments umfasst. Alle Neuentwicklungen müssen daher nach Vorgaben des DLR und des Luftfahrt-Bundesamtes dokumentiert, gefertigt und zugelassen werden.

## 3.3 Lufteinlasssystem und Messzellen

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, ist für den Einsatz auf HALO ein spezielles Lufteinlasssystem notwendig, das den Abstand des Luftsammelpunkts (Düse) zur Flugzeughaut und die Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit der Luft vor der Probenahme gewährleistet.

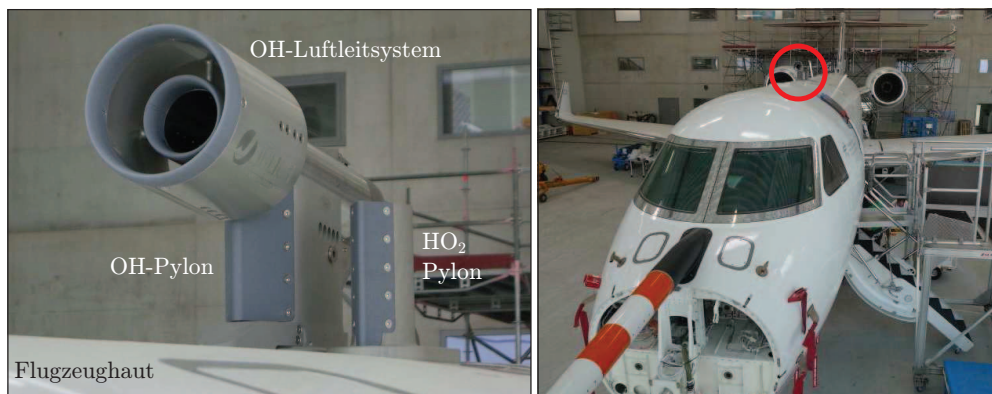


Abbildung 3.2: Das Lufteinlasssystem zur Anwendung auf dem Forschungsflugzeug HALO. **Links:** Ansicht von schräg vorne gegen die Flugrichtung des Flugzeugs. Zu sehen sind der große OH-Einlass bestehend aus OH-Pylon und OH-Lufteinlasssystem, sowie der kleinere HO<sub>2</sub>-Einlass. **Rechts:** Ansicht des Flugzeugs. Das Einlasssystem ist am vorderen, oberen ViewPort angebracht.

Abbildung 3.2 zeigt das Einlasssystem auf dem Forschungsflugzeug HALO, installiert am ersten, oberen ViewPort (rechtes Bild in 3.2). Das System basiert auf dem von Eisele et al. (1997) entwickelten Lufteinlasssystem zur Radikalmessung und wurde von der ZAT am Forschungszentrum Jülich gebaut. Das Design ist dabei an die speziellen Flugeigenschaften von

HALO angepasst. Insbesondere wurde die Dicke der Flugzeuggrenzschicht an der Einbauposition berechnet und die Höhe des Systems entsprechend ausgelegt. Im Folgenden werden der OH- und der HO<sub>2</sub>-Einlass sowie die zur Verwendung mit diesen Einlässen benötigten, neuen Messzellen beschrieben.

### 3.3.1 OH-Lufteinlass und OH-Messzelle

Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Schnittansicht des OH-Einlass, der aus OH-Pylon und OH-Luftleitsystem aufgebaut ist. Das System sitzt auf dem ViewPort Flansch, der von innen in der Flugzeugdecke angebracht ist.

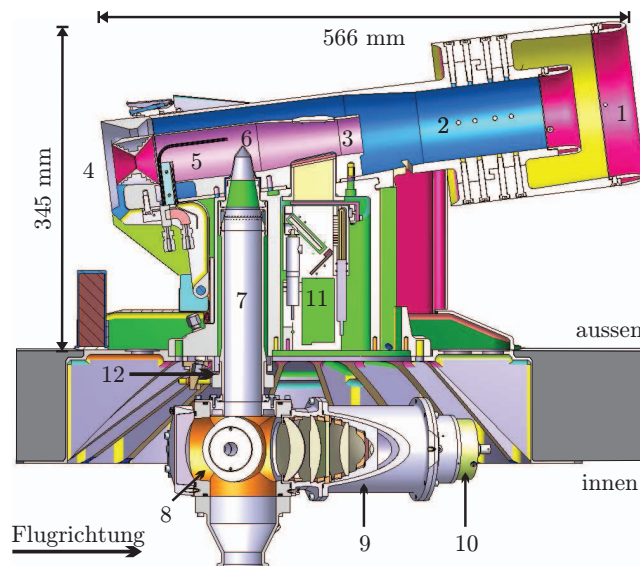


Abbildung 3.3: Schnittansicht des OH-Einlasssystems. Flugrichtung nach rechts.

1. Luftleitblech,
2. äußeres Verzögerungsrohr,
3. inneres Verzögerungsrohr,
4. Restriktoren,
5. Prandtl-Rohr,
6. OH-Düse,
7. OH-Einlassrohr,
8. OH-Messzelle,
9. Detektionsoptik,
10. Detektor,
11. UV-Einheit,
12. Bayonette-Verschluss.

Der OH-Pylon gewährleistet den benötigten Abstand zur Flugzeughaut und nimmt die Kalibriereinheit (siehe Abschnitt 3.3.2) auf. Der Abstand zwischen Düse und Flugzeughaut beträgt 214 mm, die maximale Höhe des Gesamtsystems 345 mm. Durch das Luftleitsystem (Länge 566 mm, maximaler Durchmesser 160 mm) wird die Strömungsgeschwindigkeit der Luft vor der Probennahme mit der Düse (Nr. 6 in Abb. 3.3) herabgesetzt. Das Luftleitsystem besteht aus Luftleitblech (1), äußerem Verzögerungsrohr (2), innerem Verzögerungsrohr (3) und Restriktoren (4). Das System wurde in der ZAT so ausgelegt, dass die von rechts in den Einlass strömende Luft turbulenzfrei abgebremst wird. In der Mitte des Rohrsystems bildet sich eine laminare Strömung aus, so dass die Luft in der Mitte dieser Strömung keinen Kontakt mit der Wand des Einlasssystems und damit auch keine Radikalverluste erfahren hat. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft wird dabei um einen Faktor 10 auf etwa 25 m/s reduziert. Mit Hilfe eines Prandtl-Rohrs (5) wird der Staudruck in der Luftströmung gemessen, aus dem die Strömungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Aus der verlangsamt, laminaren

Strömung wird mit der Ansaugdüse (6) Luft durch das Einlassrohr (7) in die Messzelle (8) gesaugt. In der Messzelle wird die Luft mit dem Laserstrahl beprobt (Strahlverlauf senkrecht zur Bildebene). Die Fluoreszenzphotonen werden von der Detektionsoptik (9) auf den Detektor (10) abgebildet und anschließend gezählt. Erst durch die Geschwindigkeitsreduktion der Luftströmung vor der Düse kann gewährleistet werden, dass die angesaugte Luft nicht direkt hinter der Düse auf die Einlassrohrwand trifft. Zusätzlich wird dadurch der Einsatz der Kalibriereinheit (11) ermöglicht, mit der eine höhenabhängige Kalibrierung des OH-Messkanals im Flug möglich ist (siehe Abschnitt 3.3.2).

Als Außenanbau am Flugzeug unterliegt das Einlasssystem besonders strengen Zulassungsanforderungen. Hierzu zählen Vogelschlag, Vereisung und aerodynamische Lasten (Winddruck, Strömungsänderungen, Vibrationen). Das Verhalten des Einlasssystems bei einem Vogelschlag wurde mit einem Beschussversuch überprüft. Der OH-Einlass widerstand dabei Kräften, die einer Spitzenbelastung mit etwa 15 Tonnen entsprachen.

#### HALO-OH-Messzelle

Wie Abbildung 3.3 zeigt, sitzt die OH-Messzelle im ViewPort Flansch direkt unter dem Einlasssystem im Innern des Flugzeugs. Abbildung 3.4 zeigt zwei Schnittansichten der neu konstruierten OH-Messzelle (im Folgenden als Messzellentyp II bezeichnet), deren Design sich gegenüber der früher genutzten Messzelle (Messzellentyp I, Abb. 2.5) insbesondere durch das lange Einlassrohr geändert hat. Links ist ein Schnitt durch die Ebene aus Laserstrahl und Gasströmung zu sehen, rechts durch die Ebene aus Gasströmung und Detektionsachse. Der Abstand zwischen Düse und Nachweisvolumen beträgt bei diesem System 322 mm. Die Zelle wird mit Einlassrohr und Düse von der Kabine aus in das am Flugzeug montierte Einlasssystem eingebaut. Die konische Rohrführung sorgt dafür, dass das Rohr gerade im Pylon sitzt. Mit einem Bayonette-Verschluss, der am unteren Einlassrohrende sitzt (siehe Abb. 3.3 (12) und Abb. 3.4), wird die Zelle am ViewPort Flansch befestigt. Das Einlassrohr wird temperiert, um temperaturbedingte Änderungen des Strömungsverhaltens oder der OH-Verluste, mit denen im Einlassrohr gerechnet werden muss, zu minimieren. Um die Messzelle möglichst nah und platzsparend unter dem Einlasssystem einbauen zu können, musste ein Blendenarm stark verkürzt werden und enthält daher nur noch eine Laserblende. Auswirkungen auf den lasergenerierten Untergrund hat dieser Umbau nicht. Das Laserlicht wird über den langen Arm in die Zelle ein- und über den kurzen Arm ausgekoppelt. Das Nachweisvolumen wird von der Detektionsoptik auf den Detektor abgebildet. Aufgrund der Apertur des Detektors kann dabei nicht das komplette Volumen auf die Detektorkathode abgebildet werden, die sich im Abstand von 200 mm zur Mitte des Nachweisvolumens befindet. Zwischen den beiden Linsensystemen der Detektionsoptik sitzt ein Interferenzfilter (Filtrop AG 447026, Schmalbandfilter  $309.5 \pm 2$  nm,  $HWB = 8 \pm 2$  nm,  $T_{\max} \approx 72\%$ ). Direkt vor dem Detektor befindet sich eine zusätzliche Apertur mit 25 mm Durchmesser, in die ein Solar-Blind (SB) Filter zur Sonnenlichtunterdrückung eingesetzt werden kann. Da beim Einsatz auf HALO durch das Einlasssystem und das Einlassrohr kein signifikanter Sonnenlichteinfluss erwartet wird, wird beim hier beschriebenen Aufbau auf das Filter verzichtet. Die Messzelle kann an verschiedenen Stellen mit Gasflüssen gespült werden. Unter der Düse sitzt die Rohrspülung, mit der radial oder tangential zum Einlassrohr Spülgas beigemischt werden kann. Am oberen Ende der Zelle befindet sich die Zellenspülung, mit der das Hintergrundvolumen der Zelle

gespült werden kann. An den äußeren Enden der Blendenarme befinden sich die Anschlüsse für die Blendenarmspülung.

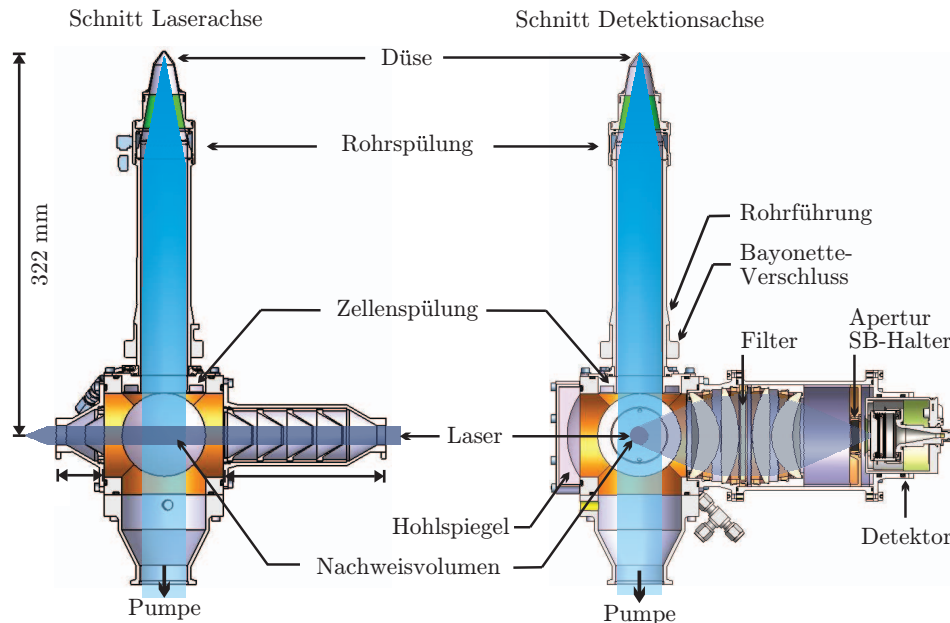


Abbildung 3.4: Schnittansichten des Messzellentyps II: HALO-OH-Messzelle. **Links:** Ebene aus Laserstrahl und Gasströmung. **Rechts:** Ebene aus Gasströmung und Detektionsachse. Das lange Einlassrohr wird benötigt, um mit der Düse ausreichend Abstand zur Flugzeughaut zu erreichen. Die Gasströmung ist nur schematisch dargestellt, da die genaue Geometrie der Strömung nicht bekannt ist.

#### 3.3.2 UV-Einheit

Mit Hilfe der im OH-Einlasssystem eingebauten UV-Einheit, die im Pylon direkt vor dem OH-Einlassrohr sitzt (siehe Abbildung 3.3), kann der OH-Messkanal während des Flugs kalibriert werden. Da wie oben beschrieben bei Flugeinsätzen das Saugvermögen der eingesetzten Pumpe nicht variiert wird, ändert sich der Zellendruck und damit die OH-Nachweisempfindlichkeit mit der Flughöhe. Wie die in Abschnitt 2.2.6 beschriebene Radikalquelle nutzt das im OH-Einlass integrierte System die Photolyse von Wasserdampf bei 185 nm zur OH-Erzeugung (siehe (R2.21)). Abbildung 3.5 zeigt eine Schnittansicht der Einheit, die aus einer Quecksilber-Niederdruckdampflampe (UVP Penray 90-0012-01, betrieben mit Netzteil BHK 24Vdc), einem Spiegelsystem, einem beweglichen Verschluss und einem Photomultiplier zur Detektion der UV-Strahlung (Hamamatsu R10825, betrieben mit HV Modul C4900 von Hamamatsu) besteht. Soll der OH-Messkanal kalibriert werden, wird zunächst der Verschluss der UV-Einheit geöffnet. Das Licht der Lampe wird über einen dichroitischen Spiegel durch ein Quarzglasfenster in das innere Verzögerungsrohr gelenkt. Vor



### 3. DAS NEUE LIF-INSTRUMENT

der UV-Lampe befindet sich ein Vorhang aus Aluminiumlamellen, der verhindert, dass Strahlung direkt von der Lampe in das innere Verzögerungsrohr oder zum Detektor gelangt. Der dichroitische Spiegel ist für Strahlungseinfall bei  $45^\circ$  hoch reflektierend für 185 nm-Strahlung ( $R_{185} \approx 95\%$ ) und hoch transmittierend für Strahlung der Wellenlänge 254 nm ( $T_{254} \approx 97\%$ ). Er ersetzt das in der Radikalquelle eingesetzte Interferenzfilter und trennt die für die Wasserdampfphotolyse benötigte 185 nm-Strahlung von der 254 nm-Strahlung der Lampe. Im inneren Verzögerungsrohr wird die durchströmende, verlangsamte Außenluft innerhalb der Bestrahlungszone beleuchtet. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf wird photolysiert und es entstehen OH-Radikale, die dann mit dem LIF-Instrument nachgewiesen werden können. Ohne Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit wäre die Aufenthaltszeit der Luft in der Beleuchtungszone viel zu gering, um für die Kalibrierung ausreichende Mengen OH-Radikale zu erzeugen.

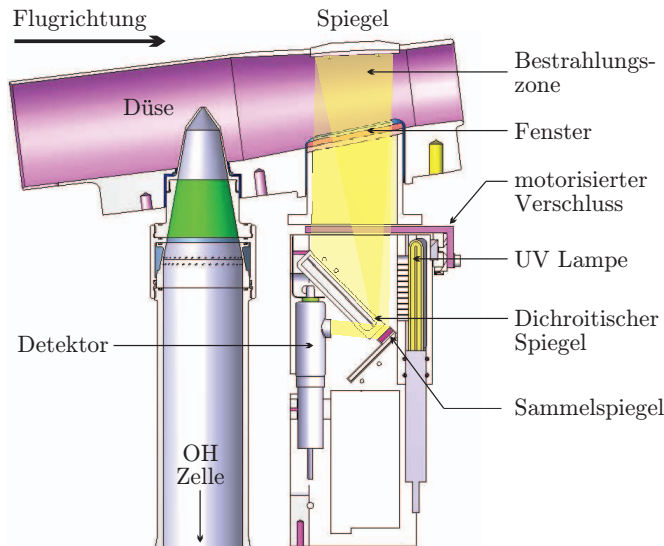


Abbildung 3.5: UV-Einheit zur Kalibrierung des OH-Messkanals im Flug (Ausschnitt aus Abb. 3.3). Der dichroitische Spiegel lenkt die 185 nm-Strahlung der UV-Lampe bei geöffnetem Verschluss in das innere Verzögerungsrohr, an dessen Oberseite das Licht reflektiert wird. Die von rechts in das Rohr strömende Luft wird in der Bestrahlungszone beleuchtet, Wasserdampf wird photolysiert und OH-Radikale entstehen. Das reflektierte Licht wird vom Sammelspiegel auf den Detektor gelenkt, der die Lichtintensität misst.

Da zur Kalibrierung nur atmosphärischer Wasserdampf genutzt werden kann, ist die Anwendbarkeit der Kalibriereinheit durch die abnehmende Wasserdampfkonzentration mit der Höhe auf einen bestimmten Höhenbereich begrenzt (siehe Abschnitt 6.3). Die Einheit kann nur so lange genutzt werden, wie mit ihr mehr OH-Radikale aus Wasserdampf erzeugt werden als in der Hintergrundluft bereits vorhanden sind. An der Oberseite des inneren Verzögerungsrohrs befindet sich ein Spiegel, der das Licht zurück in die UV-Einheit reflektiert. Der Spiegel ist so gekrümmt, dass das Licht am dichroitischen Spiegel vorbei auf den Sammelspiegel fällt. Dieser fokussiert das Licht auf den Detektor. Um die von der Einheit erzeugte OH-Konzentration nach Gleichung (2.26) berechnen zu können, müssen neben der Lampenintensität, die mit dem Detektor in der UV-Einheit überwacht wird, auch die Strömungsgeschwindigkeit der Luft in der Bestrahlungszone, Lufttemperatur und Luftdruck, sowie der Wasserdampfgehalt der Luft bekannt sein. Letzterer wird von der Basissensorik des Flugzeugs gemessen.

Die Strömungsgeschwindigkeit wird aus dem mit dem Prandtl-Rohr gemessenen dynamischen und statischen Druck bestimmt. Am Prandtl-Rohr ist zudem ein Temperatursensor angebracht, der die Lufttemperatur misst. Eine erste Abschätzung der von der UV-Einheit erzeugten OH-Radikalkonzentration befindet sich in Abschnitt 6.3.

Um einen stabilen Betrieb der UV-Lampe zu ermöglichen bleibt die Lampe dauerhaft eingeschaltet. Zu den Zeiten, zu denen nicht kalibriert werden soll, wird daher der Verschluss der UV-Einheit geschlossen. Die vom dichroitischen Spiegel auf den geschlossenen Verschluss umgelenkte 185 nm-Strahlung wird vom Verschluss teilweise auf den Sammelspiegel und von dort auf den Detektor gelenkt. Dies ermöglicht eine ständige Überwachung der Lichtintensität der Lampe. Alle Komponenten der UV-Einheit befinden sich außerhalb des Flugzeugs im OH-Pylon. Der Detektor, der Verstärker und die UV-Lampe werden daher über Heizfolien temperiert, um Fehlfunktionen der Elektronik und Schwankungen in der Messempfindlichkeit oder der Lichtintensität durch Änderung der Außentemperaturen zu verhindern. Zudem wird die UV-Einheit mit einem konstanten Stickstoff- oder Argonstrom gespült, um die Absorption der 185 nm-Strahlung durch Luftsauerstoff zu verhindern.

#### 3.3.3 HO<sub>2</sub>-Lufteinlass und HO<sub>2</sub>-Messzelle

Im Gegensatz zum OH-Einlass ist der HO<sub>2</sub>-Einlass kleiner und einfacher aufgebaut. HO<sub>2</sub>-Radikale kommen in deutlich höheren Konzentrationen als OH-Radikale in der Troposphäre vor und sind zudem nicht so reaktiv. Die Radikalverluste, mit denen bei einer direkten Probennahme aus der Außenluft bei hohen Fluggeschwindigkeiten gerechnet werden muss, fallen daher nicht so hoch aus, wie es bei den OH-Radikalen der Fall wäre. Zudem ist eine Kalibrierung des HO<sub>2</sub>-Kanals im Flug nicht sinnvoll, da mit der UV-Einheit keine ausreichend große HO<sub>2</sub>-Konzentration erzeugt werden kann, die deutlich über der bereits vorhandenen Konzentration des Außenluft-HO<sub>2</sub> liegt (siehe Abschn. 6.3). Das Kalibriersignal würde sich daher nicht deutlich vom vorhandenen HO<sub>2</sub>-Hintergrund absetzen. Aus diesen Gründen wird für den HO<sub>2</sub>-Einlass auf das Luftleitsystem verzichtet. Die Bauform gewährleistet nur, dass die Probennahme außerhalb der Flugzeuggrenzschicht stattfindet und der Einlass den Zulassungsvorgaben entspricht. Der Abstand der Düse von der Flugzeughaut beträgt beim HO<sub>2</sub>-Einlass 180 mm.

#### HALO-HO<sub>2</sub> Messzelle

Die HALO-HO<sub>2</sub>-Messzelle ist im Wesentlichen analog zur HALO-OH-Messzelle aufgebaut. Es gibt nur zwei Änderungen, die das Einlassrohr betreffen. Der Platz im ViewPort Flansch reicht nicht aus, um beide Messzellen nebeneinander zu platzieren. Daher ist das HO<sub>2</sub>-Einlassrohr etwa 80 mm länger, als das OH-Einlassrohr. Direkt über der Messzelle befindet sich zudem die NO-Zudosierung, mit der dem Gasstrom das zur Konversion des HO<sub>2</sub> ins OH benötigte NO beigemischt wird. Durch das längere Einlassrohr und den zusätzlichen Flansch vergrößert sich der Abstand von der Düse bis zum Nachweisvolumen bei der HO<sub>2</sub>-Zelle auf 399 mm. Die HO<sub>2</sub>-Messzelle ist zudem so aufgebaut, dass sie in Zukunft auch zur Messung von RO<sub>2</sub>-Radikalen (siehe Fuchs et al., 2008) genutzt werden kann.



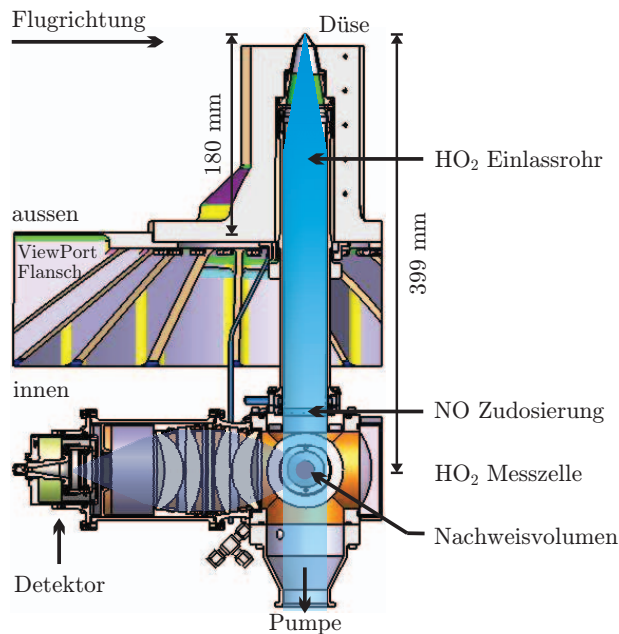


Abbildung 3.6: Schnittansicht des  $\text{HO}_2$ -Einlass und der  $\text{HO}_2$ -Zelle. Im Gegensatz zum OH-Einlass besitzt der  $\text{HO}_2$ -Einlass kein Luftleitsystem da hier auf eine Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit vor der Probennahme verzichtet wird. Am Ende des Einlassrohrs befindet sich die NO-Zudosierung, über die der Messluft radial NO beigemischt werden kann. Der Abstand zwischen Düse und Nachweisvolumen beträgt 399 mm. Der weitere Zellaufbau ist mit dem der OH-Zelle (Abb. 3.4) identisch.

### 3.3.4 Einbausituation und Steuerung

Abbildung 3.7 zeigt die Einbausituation der Messzellen im Einlasssystem und im Flugzeug. Links ist eine Ansicht des Einlasssystems mit den Messzellen (Blick gegen die Flugrichtung) zu sehen. Das Foto rechts zeigt die beiden Messzellen (reine Mechanik ohne Leitungen und Verkabelung) bei einem Testeinbau im Flugzeug HALO. Die Funktionen des Einlasssystems (Steuerung der Kalibriereinheit und Einlassrohrheizungen), sowie die hier nicht weiter beschriebenen Flugsicherheitsmaßnahmen, wie der Vereisungsschutz, werden durch die sogenannte Einlasselektronik gesteuert und überwacht. Sie stellt ein separates Subsystem des neuen LIF-Instruments dar (siehe auch Abschnitt 3.4).

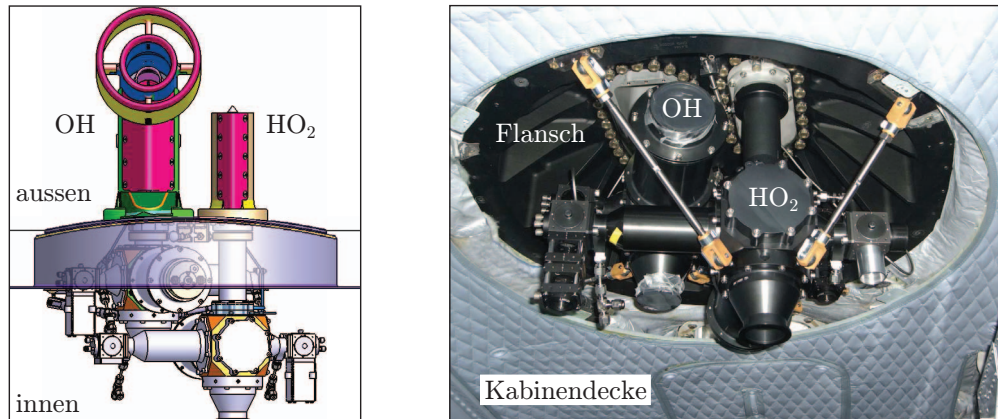


Abbildung 3.7: Anordnung der Messzellen am Einlasssystem. **Links:** Ansicht mit Schnitt durch die Flugzeugdecke. Die Zellen sitzen in der Höhe versetzt und gegeneinander gedreht unter dem jeweiligen Einlass. **Rechts:** Foto vom Testeinbau des Systems in HALO (ohne Verkabelung und Leitungen). Blick jeweils gegen die Flugrichtung.

### 3.4 Aufbau des Grundsystems

Das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Lufteinlasssystem und die damit verbundenen neuen Messzellen stellen eine der größten Neuerungen des LIF-Instruments dar, da sie direkten Einfluss auf den OH-Nachweis haben (siehe Kapitel 4). Daneben wurde im Zuge dieser Arbeit auch die Grundstruktur des LIF-Instruments neu aufgebaut und an die Bedingungen für den Einsatz auf HALO angepasst. Insbesondere die Vorgaben bezüglich der Flugzulassung spielten dabei eine wichtige Rolle. Darunter zählten z. B. mechanische Festigkeit, Platzbedarf, Gewicht und Leistungsaufnahme des neuen Instruments. In engem Zusammenhang mit der mechanischen Neuentwicklungen wurde auch die Steuerungs- und Datenaufnahmestruktur des neuen Instruments grundlegend überarbeitet. Das neue Instrument ist in sechs Subsysteme geteilt, die jeweils (abgesehen von den Messzellen) eigene Rechner (PC104) zur Steuerung und Datenaufnahme besitzen. Die sechs Untergruppen sind:

- das Lufteinlasssystem, gesteuert über die Einlasselektronik (Abschn. 3.3),
- die Messzellen, ohne eigene Steuereinheit (Abschn. 3.3),
- das Lasersystem, mit eigener Steuereinheit (Abschn. 3.4.1),
- die Grundversorgung, zentral gesteuert (Abschn. 3.4.2),
- die Pumpen, mit eigener Steuereinheit (Abschn. 3.4.2) und
- der Photonen-zähler, mit eigener Steuereinheit (Abschn. 3.4.2 und 3.6).

Diese Subsysteme können in weiten Teilen getrennt voneinander arbeiten und auch separat genutzt werden. Die in den Subsystemen anfallenden Daten werden zunächst lokal verarbeitet

und dann via Ethernet an eine zentrale Datenaufnahme übergeben. Von dort kann der Nutzer ausgewählte Daten abrufen und das Gesamtsystem steuern. Im Folgenden werden einige dieser Subsysteme, sowie der geplante Aufbau des neuen Instruments bei der ersten HALO-Kampagne, beschrieben.

#### 3.4.1 Lasersystem

Das in Abschnitt 2.2.5 beschriebene Lasersystem wird in seinem Grundaufbau für das neue LIF-Instrument übernommen. Neu entwickelt wurde ein spezielles Rack zur Aufnahme des Systems. Abbildung 3.8 zeigt eine schematische Frontansicht des Racks sowie ein Foto. Das Rack hat die Maße 920 mm x 660 mm x 854 mm (BxTxH) und ist in zwei Bereiche geteilt. Im oberen Teil befindet sich die Lasergrundplatte, auf der der Pumplaser, der Farbstofflaser, die Fasereinkopplung für das UV-Licht und die OH-Referenzzelle angebracht sind (siehe auch Abbildung 2.4). Im unteren Teil des Racks sind die Laserelektronik inklusive Steuerrechner und Datenaufnahme, das Netzteil des Pumplasers (Navigatornetzteil) und der Farbstoffkreislauf für den Farbstofflaser untergebracht. Das Gewicht des voll bestückten Racks beträgt 120 kg. Das Rack ist vollständig aus luftfahrtzertifiziertem Material gefertigt und entsprechend den Vorgaben des DLR im Hinblick auf hohe Festigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht konstruiert. Die Festigkeit wurde an einem baugleichen Modell für verschiedene Lastfälle mit bis zu 9G Belastung in Flugrichtung (entspricht etwa 10600 kg Last) experimentell nachgewiesen. Wie oben erwähnt, stellt das Rack eine selbstständige Einheit dar und kann unabhängig von anderen Systemkomponenten des neuen LIF-Instruments betrieben werden. Im Zuge der Entwicklung des Laserracks wurden auch die Laserelektronik und der Farbstoffkreislauf modifiziert, letzterer insbesondere im Hinblick auf Platz- und Gewichtsersparnis.

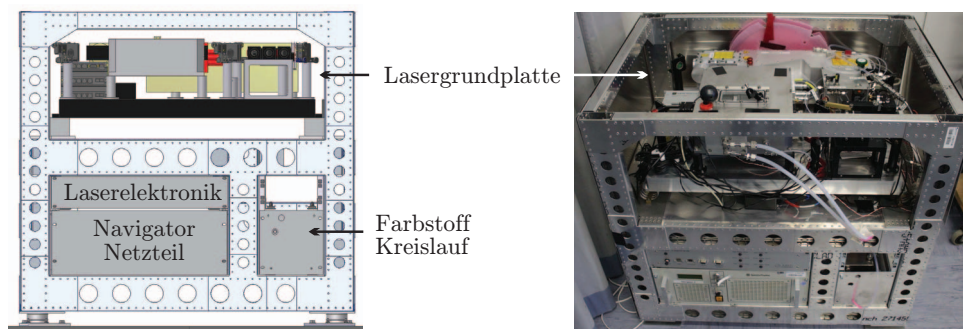


Abbildung 3.8: Laserrack zur Aufnahme des Lasersystems (links schematische Darstellung, rechts Foto). Im oberen Bereich des Racks befindet sich das eigentliche Lasersystem bestehend aus Nd:YAG- und Farbstofflaser. Im unteren Bereich befinden sich die Steuerelektronik Einschübe und der Farbstoffkreislauf.

### 3.4.2 Grundversorgung, Photonenzähler und Pumpen

Zur Grundversorgung des Instruments zählen die Spannungs- und Gasversorgung sowie die zentrale Datenaufnahme. Abbildung 3.9 zeigt diese Systemkomponenten, neben Einlasselektronik und Photonenzähler, integriert in einem vom DLR speziell für HALO entwickelten Rack (HALO-Rack). Das HALO-Rack hat die Abmessungen 650 mm x 550 mm x 1427 mm (BxTxH) und stellt insgesamt 27 Höheneinheiten für 19" Einschübe zur Verfügung. Im oberen Rackbereich kann allerdings nicht mehr die volle Racktiefe genutzt werden, zudem ist dieser Bereich für DLR Serviceeinschübe reserviert.

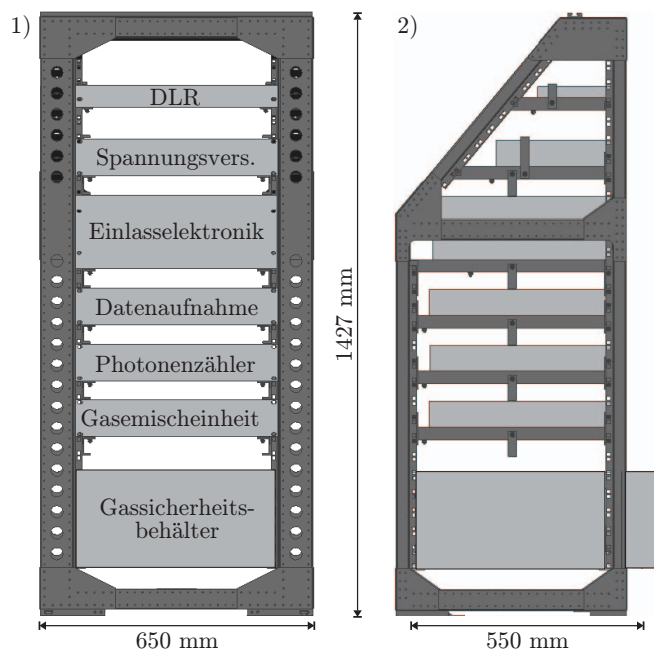


Abbildung 3.9: Schematische Ansicht des HALO-Racks mit den LIF-Instrumenteneinschüben, die beim Einsatz auf dem Flugzeug benötigt werden.  
1) Frontansicht,  
2) Seitenansicht (in Flugrichtung).

Bis auf das Netzteil des Nd:YAG-Lasers, das eine Spannungsversorgung von 230 V benötigt, wird das neue Instrument mit einer Spannung von 28 V betrieben. Die Spannungen werden von der zentralen Spannungsversorgung bereitgestellt (2. Einschub von oben in Abbildung 3.9), die ihrerseits an das 115 VAC/400 Hz Netz von HALO angeschlossen ist. Die zentrale Datenaufnahme („Airtronic“) bildet die Schnittstelle zwischen den Einzelkomponenten des Gesamtinstruments (wie Lasersystem und Einlasselektronik) und dient als zentrale Steuereinheit des Instruments. Von ihr werden alle anfallenden Daten gesammelt und dem Nutzer zur Verfügung gestellt. Zudem können über die Airtronic alle angeschlossenen Subsysteme sowie die Grundversorgung auch separat angesteuert werden. Im Photonenzählereinschub befindet sich die eigentliche Messelektronik zur Fluoreszenzdatenaufnahme und zur Steuerung der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen, zeitlich versetzten Fluoreszenzmessung. Der in diesem System integrierte Photonenzähler stellt eine weitere bedeutende

Neuerung gegenüber dem alten Instrument dar. Auf die Signalerfassung mit diesem neuen System wird daher in Abschnitt 3.6 noch einmal genauer eingegangen. Die Gasmischeinheit versorgt die einzelnen Spülanschlüsse der Messzellen (Rohr-, Blendenarm- und Zelenspülung) mit Spülgas (Ar oder N<sub>2</sub>). Im Gassicherheitsbehälter können Gasflaschen mit giftigen Gasen wie z. B. das NO zur HO<sub>2</sub>-Messung, untergebracht werden. Dieser Sicherheitsbehälter wurde am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) in Mainz entwickelt, um den gefahrlosen Betrieb von giftigen Gasen nach Maßgabe des DLR und LBA an Bord des Flugzeugs zu gewährleisten. Im hier beschriebene LIF-Instrument werden zwei Gassicherheitsbehälter eingesetzt, von denen jeder eine Gasflasche mit 2 Litern Füllvolumen aufnehmen kann. Das Gassicherheitsbehältnis hat zwar ebenfalls eine eigene Steuereinheit, wird hier aber zur Gesamtgasversorgung gezählt und daher nicht als eigene Subkomponente aufgeführt. Das Pumpensystem, mit dem die Messzellen auf HALO betrieben werden, wurden ebenfalls vom MPIC in Mainz entwickelt und gebaut. Es besteht aus einem Roots-Gebläse und einer Scrollpumpe und liefert ein maximales Saugvermögen von 120 m<sup>3</sup>/h.

## 3.5 Gesamtübersicht über das neue Instrument

Durch den modularen Aufbau auf Basis der separat nutzbaren Subsysteme, erhält das neue Instrument eine größere Flexibilität. Dadurch kann es einfacher für den Einsatz auf verschiedenen Plattformen wie HALO, dem Zeppelin NT oder der Jülicher Atmosphären Simulationskammer (SAPHIR) umgebaut werden (für Informationen zu den Plattformen siehe IEK8, 2011). Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die für den HALO-Einsatz benötigten Komponenten des neuen LIF-Instruments.

Bei einem Einsatz auf dem Zeppelin NT werden einige dieser Komponenten nicht benötigt. So kann z. B. auf das Einlasssystem, die Einlasselektronik und die Gassicherheitsbehälter verzichtet werden. Tabelle 3.3 zeigt das in dieser Zeppelin-Konfiguration noch benötigte Gesamtgewicht und die Leistungsaufnahme des neuen Instruments. Im Vergleich zum alten Zeppelin-Instrument werden Einsparungen in beiden Bereichen erreicht.

### Geplanter erster Einsatz auf HALO bei der OMO-Kampagne

Das neue Instrument soll auf HALO zum ersten Mal bei der Messkampagne OMO (Oxidation Mechanism Observation) zum Einsatz kommen (DLR, 2009b). Im Rahmen dieser Kampagne sollen Oxidationsmechanismen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (8-15 km Höhe) untersucht werden. Abbildung 3.10 zeigt den Kabinenplan mit den an der Kampagne beteiligten Instrumenten. Die Felder bezeichnen einzelne Rackstellplätze, angegeben sind die vom jeweiligen Instrument gemessenen Substanzen. Für das neue LIF-Instrument stehen ein HALO-Rack Stellplatz (LIF FZJ) sowie ein vergrößerter Stellplatz für das Laserrack (Laser FZJ) zur Verfügung. Die Vakuumpumpen werden im Pumpenrack im Heck des Flugzeugs untergebracht, die Gasflaschen für die Spülgasversorgung im allgemeinen Gasrack. Neben dem hier beschriebenen LIF-Instrument, gekennzeichnet mit den roten Feldern, befindet sich ein zweites LIF-Gerät an Bord. Dieses zweite LIF wird vom MPIC in Mainz betrieben und nutzt einen baugleichen Lufteinlass, der an der Flugzeugunterseite montiert ist.

Abbildung 3.11 zeigt eine schematische Frontansicht des geplanten Instrumentenaufbaus bei

### 3.5. GESAMTÜBERSICHT ÜBER DAS NEUE INSTRUMENT

der OMO-Kampagne. Zu sehen sind links das Laserrack, rechts das HALO-Rack und oben das Einlasssystem mit den Messzellen (siehe Abschnitt 3.3). Die beiden Racks in der Mitte gehören nicht zum hier beschriebenen Instrument. Laserrack und HALO-Rack benötigen zusammen eine Stellfläche von etwa 1600 mm x 660 mm. Dazu kommen die Gasflaschen für die Spülgasversorgung und die Pumpen.

Tabelle 3.2: Übersicht über das neue LIF-Instrument in der HALO-Konfiguration.

Komponente	19" Höheneinheiten	Gewicht / kg
Laserrack (inkl. Befestigungen)		32
Navigatornetzteil	4	21.5
Laserelektronik	2	7.6
Farbstoffkreislauf	4	11
Lasergrundplatte inkl. aller Aufbauten		48.2
HALO-Rack (inkl. Befestigungen)		21
DLR-Einschub	1	3
Spannungsversorgung	2	7
Einlasselektronik	4	14.2
Datenaufnahme (Airtronik)	2	7.7
Photonenzähler (APCS)	2	7.6
Gasmischeinheit	2	8.4
Gassicherheitsbehälter	6	50
Pumpen	13	86
Einlasssystem		27
Messzellen		11.5
Summen	42	363.7

Tabelle 3.3: Vergleich des in dieser Arbeit entwickelten, neuen LIF-Instruments in der Zeppelin-Konfiguration mit dem alten Zeppelin Instrument

Instrument:	neu	alt
Gesamtgewicht	309 kg	355 kg
Leistungsaufnahme	1500 W	2200 W

### 3. DAS NEUE LIF-INSTRUMENT

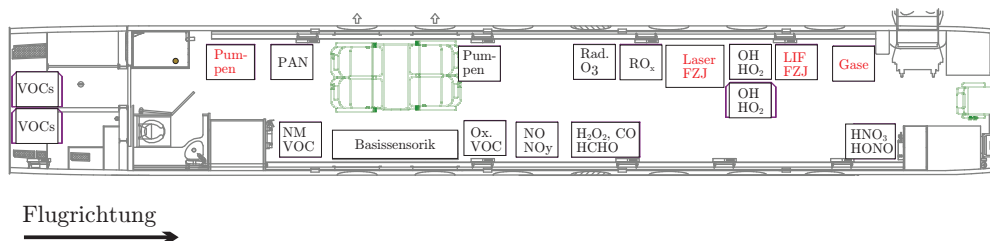


Abbildung 3.10: HALO-Kabinenplan für die OMO-Kampagne. Rot gekennzeichnete Felder sind Teil des hier beschriebenen Instruments. Neben dem (allgemeinen) Gasrack und dem Pumperack stehen für das Jülicher LIF-Instrument ein Standard HALO-Rack Stellplatz (LIF FZJ) sowie ein vergrößerter Stellplatz (LASER FZJ) für das Laserrack zur Verfügung. Angegeben sind die wichtigsten Substanzen, die von den jeweiligen Geräten gemessen werden: VOC = flüchtige organische Verbindungen (Ox. = oxygeniert, NM = „nicht Methan“), PAN = Peroxyacetylnitrat, Rad. = Photolysefrequenzen.

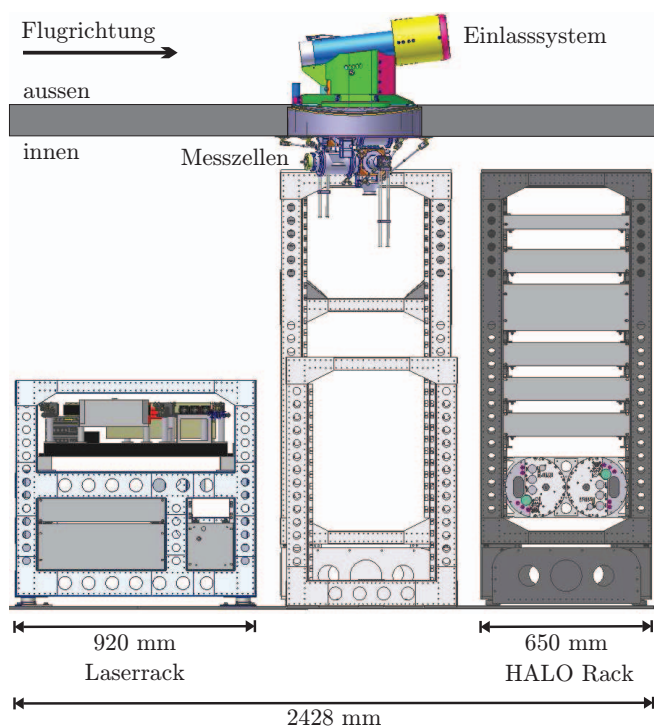


Abbildung 3.11: LIF-Instrumentenaufbau für die OMO-Kampagne. Links das speziell angefertigte Laserrack mit dem kompletten Lasersystem. Rechts das Standard HALO-Rack mit den restlichen Instrumentkomponenten (außer Spülgasversorgung und Pumpen). Dazwischen zwei Racks die nicht zum Jülicher LIF-System gehören. Oben das Lufteinlasssystem mit den Messzellen (siehe Abschnitt 3.3). Flugrichtung ist nach rechts. (Abbildung maßstabsgetreu)



### 3.6 LIF-Datenaufnahme

Im Zuge der Neuentwicklung des Instruments wurde auch die Elektronik zur Photonendetektion erneuert. Herzstück der neuen Messelektronik ist ein Mehrkanal-Photonenzähler der Firma Sigmaspace (APCS von Advanced Photon Counter System), der Photonenpulse ab einem Zeitabstand von 1 ns trennen kann. Mit diesem System sind zeitlich hochaufgelöste Messungen des OH\*-Fluoreszenzabfalls möglich, was mit der bisherigen Datenaufnahme nicht der Fall war. Als Detektoren kommen Mikrokanalplatten-Elektronenvervielfacher (MCP-PMT, oder kurz MCP) der Firma Photek (Photek PMT325) zum Einsatz. Die an der OH-Zelle eingesetzte MCP wird mit einer Hochspannung von 3.95 kV betrieben und erreicht eine Verstärkung von etwa  $2 \cdot 10^6$ . Die Quantenausbeute beträgt laut Herstellerangabe 0.11. Direkt am Detektor befinden sich ein Schaltmodul zur Steuerung der Verstärkung (Photek GM150-10) und ein Vorverstärker (Photek PA200-10).

Der zeitliche Ablauf der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Fluoreszenzmessung wird durch die APCS gesteuert. Der Zeitnullpunkt wird dabei vom Lasersystem vorgegeben. Vor jedem Laserpuls sendet die Laserelektronik einen Triggerpuls an die APCS, durch den eine Messreihe gestartet wird. Während einer solchen Messreihe nimmt die Zählerkarte die Detektorsignale über eine Zeitspanne von  $65 \mu\text{s}$  in Zeitintervallen von 8 ns (bezeichnet als Bins) auf. Nach Erhalt des Starttriggers übergibt die APCS zunächst einen Triggerpuls an das Schaltmodul am Detektor. Für die Dauer dieses Detektorschaltfensters (siehe Abbildungen 2.3 und 3.12.1) wird die Detektorverstärkung durch das Schaltmodul stark reduziert und der Detektor so vor dem intensiven Laserstreulicht während des Pulses geschützt. Erst nachdem die Verstärkung des Detektors wieder eingeschaltet wird, können Fluoreszenzphotonen von der Zählerelektronik erfasst werden. Die Verstärkung folgt dem Schaltimpuls allerdings nicht instantan. Der Anstieg der Verstärkung überlagert sich daher mit dem Abfall der OH\*-Fluoreszenz und führt zu einem Verlust in der Fluoreszenzausbeute (siehe Abschnitt 4.1). Das System aus Detektor und Vorverstärker erzeugt aus den detektierten Photonen Pulse mit einer Höhenverteilung von 150 bis 600 mV. Diese werden im Photonenzähler zunächst von einer Verstärker-Diskriminatorstufe (Bandbreite 3 GHz, maximal erlaubte Eingangsspannung 1 V, Diskriminatorschwelle 100 mV) in Normpulse umgewandelt, über einen Pulsformer geführt und anschließend von der Zählerkarte registriert. Dabei werden alle Photonenereignisse, die innerhalb eines Bins (8 ns Zeitfenster) vom Detektor registriert werden, zu einer Bin-Photonenanzahl zusammengefasst.

Um die Gesamtphotonenzahl zu erhöhen, akkumuliert die APCS im sogenannten Akkumulations-Modus das zeitabhängige Fluoreszenzsignal über eine vorgegebene Anzahl von Laserpulsen mit typischen Akkumulationszeiten von  $t_{\text{Akkum}} = 1 - 10 \text{ s}$ . Während dieser Zeit steht der Laser fest auf einer Wellenlänge. Abbildung 3.12 zeigt zwei Beispiele für die Aufnahme solcher zeitaufgelöster Fluoreszenzsignale, akkumuliert über mehrere Minuten. Der Laser steht fest auf einer Wellenlänge in Resonanz zu einem Übergang des OH-Anregungsspektrums. Zu sehen ist jeweils die gemessene, akkumulierte Photonenzahl  $N$  über die Zeit, wobei nur die ersten 2000 ns der Messzeit aufgetragen sind. Das linke Bild in Abb. 3.12 zeigt eine Messung ohne OH in der Messzelle. Neben der Anzahl gezählter Photonen ist das Detektorschaltfenster markiert, in dem die Detektorverstärkung stark reduziert ist. Das vom Laserpuls erzeugte Streulicht ist so intensiv, das trotzdem Photonen von der Elektronik detektiert und gezählt werden. Mit dem Wiedereinschalten der Verstärkung wird



### 3. DAS NEUE LIF-INSTRUMENT

Streulicht vom Ende des Pulses verstärkt und vom System detektiert. Das rechte Bild in Abb. 3.12 zeigt eine Messung mit OH in der Messzelle. Zu sehen sind der Laserpuls (im Detektorschaltfenster) und der OH\*-Fluoreszenzabfall. Der Fluoreszenzabfall beginnt bereits mit Eintreffen des Laserpulses im Nachweisvolumen. Vor Ende des Detektorschaltfensters ist die Verstärkung des Detektors allerdings zu niedrig, um die Fluoreszenzphotonen zu detektieren. Bei der hier gezeigten Aufnahme gehen daher etwa 45% des Fluoreszenzabfalls für die Messung verloren. Der genaue Wert ist abhängig von der Zählfensterverzögerung  $\Delta T_C$  sowie der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{F1}$  (Gl. (2.11)). Ein früheres Wiedereinschalten der Verstärkung würde zwar zu einer Erhöhung des gemessenen Fluoreszenzsignals führen, gleichzeitig aber auch von einer überproportionalen Erhöhung des lasergenerierten Untergrundsignals begleitet sein. Um Streulichtanteile im Messsignal zu unterdrücken, wird das Zählfenster hier etwa 88 ns nach dem Maximum des Laserpulses aktiviert.

Aus dem in Abbildung 3.12.2 gezeigten Fluoreszenzabfall kann die OH\*-Lebensdauer für die herrschenden Bedingungen (3.6 hPa Zellendruck, 1.4% absolute Feuchte) bestimmt werden. Eine einfach logarithmische Auftragung liefert  $\tau_{F1} = 155$  ns. Nach Gleichung (2.11) ist eine Lebensdauer von 148 ns zu erwarten, was gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

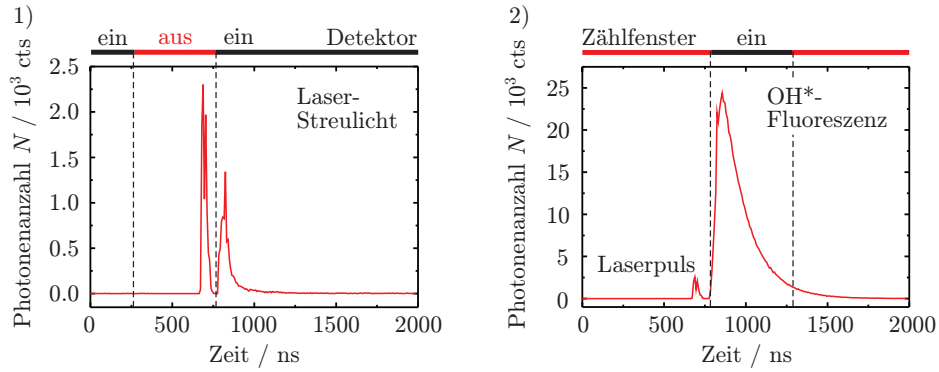


Abbildung 3.12: Zeitlich aufgelöste Photonenzahl  $N$  gemessen mit dem Photonen-zähler (AP-CS) bei der Fluoreszenzdatenaufnahme. Akkumuliert über mehrere Minuten bei 3.6 hPa Zellendruck und 1.4% absoluter Feuchte. Die Lichtwellenlänge ist in Resonanz mit der  $Q_1(3)$  Linie im OH-Anregungsspektrum.

1) Anzahl gemessener Photonen ohne OH in der Messzelle: Im Detektorschaltfenster ist der Laserpuls zu sehen. Nach Wiedereinschalten der Detektorverstärkung wird Laserstreulicht verstärkt und detektiert. 2) Anzahl gemessener Photonen mit OH in der Messzelle. Zu sehen sind der Laserpuls und die OH\*-Fluoreszenz, die mit dem Wiedereinschalten des Detektors vom Photonen-zähler registriert wird. Das Zählfenster beginnt 88 ns nach dem Lasermaximum und ist 500 ns lang.

Wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, wird für das zur Berechnung der OH-Konzentration benötigte OH\*-Fluoreszenzsignal  $S_{OH}$  ein Zählfenster der Länge  $T_C = 500$  ns definiert (siehe Abbildung 3.12.2). Dieses Fenster wird durch Softwareeinstellungen festgelegt. Da pro Akkumulationsintervall immer die kompletten, zeitaufgelösten OH\*-Fluoreszenzreihen gespeichert werden, bietet das neue System die Möglichkeit, die zeitliche Position des Zählfensters auch noch nach Abschluss der Messung anhand des gemessenen Fluoreszenzabfalls und der Ver-

teilung des Streulichtuntergrunds in der Datenauswertung zu setzen. Dabei muss nur darauf geachtet werden, dass die Kalibrierungsmessungen des Instruments mit den gleichen Zeiteinstellungen ausgewertet werden. Der bei Außenluftmessungen auftretende Sonnenlichtanteil wird in einem zweiten Zählfenster (Sonnenfenster) gemessen, das  $23 \mu\text{s}$  nach dem Lasermaximum für eine Länge von  $37 \mu\text{s}$  aktiviert wird.

Die im Zählfenster über die Zeit  $t_{\text{Akkum}}$  akkumulierten Photonenergebnisse werden, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, um den im Sonnenfester ermittelten Sonnenuntergrund korrigiert und anschließend normiert. Daraus folgt die normierte Zählrate  $S$  (siehe Gl. (2.19)), die neben dem OH-Fluoreszenzsignal noch den lasergenerierten Untergrund enthält.

Durch schrittweises Durchstimmen der Lichtwellenlänge des Lasers kann ein OH-Anregungsspektrum aufgenommen werden. Dazu wird ein Bereich von etwa 100 GHz um die  $Q_1(3)$ - und  $P_1(1)$ -Linie des OH-Radikals mit einer Schrittweite von 0.8 GHz mit dem Laser abgetastet. Auf jeder Wellenlängenposition wird für die Zeit  $t_{\text{Akkum}}$  gemessen und wie oben beschrieben die Zählrate  $S$  ermittelt. Abbildung 3.13.1 zeigt ein so aufgenommenes OH-Anregungsspektrum von drei Linien um 308.16 nm ( $Q_1(3)$ ,  $Q_{21}(3)$ ,  $P_1(1)$ ). Die Akkumulationszeit pro Wellenlängenposition betrug bei dieser Aufnahme  $t_{\text{Akkum}} = 5 \text{ s}$ . Daraus folgt eine Gesamtmesszeit für den Spektrumscan von 250 s. Das obere Bild in 3.13.1 zeigt das in der OH-Messzelle aufgenommene OH-Anregungsspektrum bei einer Kalibrierung, das untere Bild das parallel dazu in der Referenzzelle aufgenommene Spektrum. Aufgetragen ist jeweils die normierte Photonen-zählrate  $S$  gegen die Frequenzverschiebung des Lasers bezogen auf 308.16 nm. Beim Anregungsspektrum des Referenzzellen-OH unterscheiden sich die Intensitäten der Linien  $Q_1(3)$  und  $P_1(1)$  im Gegensatz zum OH in der Messzelle, weil das OH in der Referenzzelle thermisch erzeugt wird und damit warm ist. Die Besetzungszahlen der Rotationsniveaus, aus denen heraus die Übergänge stattfinden sind temperaturabhängig. Daher kommt es beim Referenzzellen-OH zu einer Umverteilung der OH-Population von niedrigen zu hohen Rotationsniveaus und damit zu einer Verschiebung der Linienintensitäten.

Das Abfahren aller drei Anregungslinien im Bereich von 308.16 nm nimmt, insbesondere bei höheren Akkumulationszeiten, viel Zeit in Anspruch. Es ist daher als Standardmessmodus ungeeignet. Die Messung des Anregungsspektrums um 308.16 nm dient generell dazu, OH-Radikale in Referenz- und Messzelle zu identifizieren und die Laserwellenlänge richtig an den Übergang der  $Q_1(3)$  Linie anzupassen. Die Messzeit lässt sich durch sogenannte on-off Scans deutlich verkürzen. In diesem Messmodus wird vom Laser nur ein kleiner Wellenlängenbereich des Spektrums abgefahren. Typischerweise werden dabei drei bis fünf Punkte auf der  $Q_1(3)$  Linie (on-Resonanz) und zwei bis vier Untergrundpunkte (off-Resonanz, jeweils vor und hinter der Linie) gewählt. Die Punkte sind in Abbildung 3.13.1 schwarz markiert. Abbildung 3.13.2 zeigt mehrere on-off Scanzyklen über die  $Q_1(3)$  Linie, gemessen in der OH-Messzelle (oben) und der Referenzzelle (unten). Bei jedem dieser Punkte wird, wie oben beschrieben, über die Akkumulationszeit gemessen und das normierte Signal  $S$  ermittelt. Das on-Resonanz Signal ( $S_{\text{on-Res}}$ ) beinhaltet die OH\*-Fluoreszenzphotonen sowie den lasergenerierten Untergrund, die off-Resonanz Punkte ( $S_{\text{off-Res}}$ ) dagegen nur den lasergenerierten Untergrund  $S_L$ . Die Differenz aus on-Resonanz Signal und off-Resonanz Signal ergibt das korrigierte Fluoreszenzsignal  $S_{\text{OH}}$  (siehe auch Gleichung (2.19))

$$S_{\text{OH}} = S - S_L = S_{\text{on-Res}} - S_{\text{off-Res}} . \quad (3.1)$$

Abbildung 3.14 zeigt oben das so bestimmte OH-Signal für zwei Scans der  $Q_1(3)$  Linie.

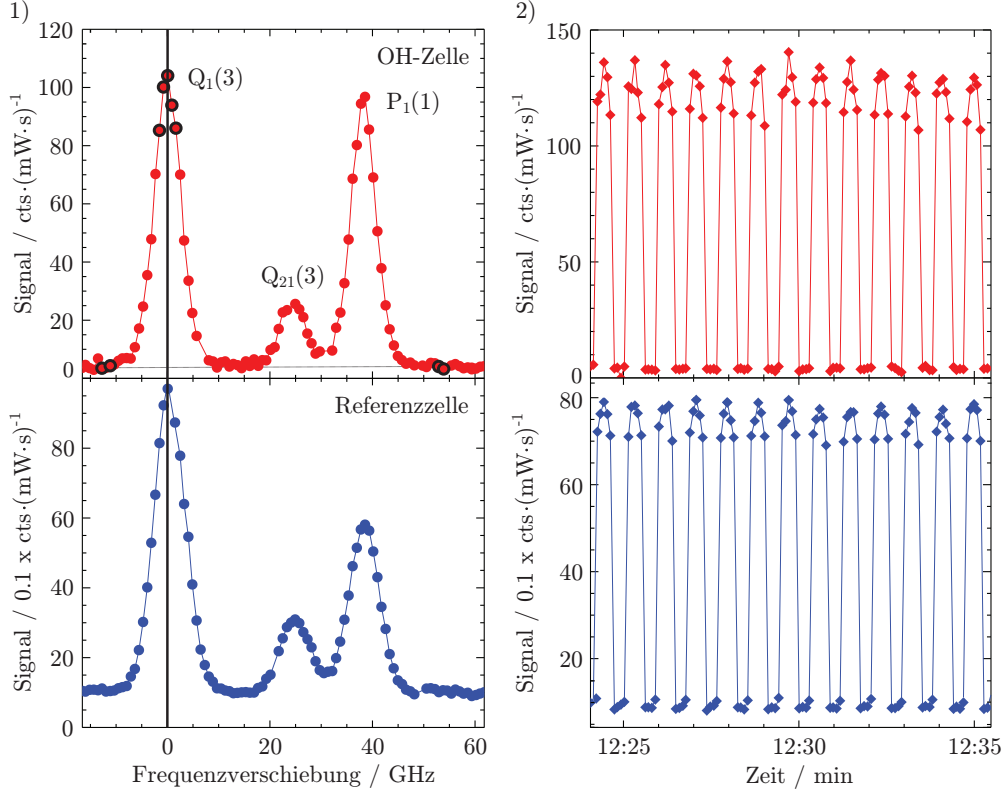


Abbildung 3.13: Verschiedene Messmodi bei der Fluoreszenzmessung. Aufgetragen sind die normierten Photonenraten  $S$  gegen die Frequenzverschiebung der Laserwellenlänge bezogen auf 308.16 nm (Akkumulationsszeit pro Wellenlängenposition  $t_{\text{Akkum}} = 5 \text{ s}$ ).

1) OH-Anregungsspektrum gemessen in der OH-Messzelle (oben) und in der Referenzzelle (unten). Die schwarz markierten Punkte auf der  $Q_1(3)$  Linie werden beim on-off Scanzklus abgefahren. Weitere Erläuterungen siehe Text. 2) on-off Scanzklen über die  $Q_1(3)$  Linie des OH-Anregungsspektrums. Oben in der OH-Messzelle, unten in der Referenzzelle gemessen. Die off-Resonanz Punkte geben den lasergenerierten Untergrund an.

Durch die Kalibrierung ist die Nachweisempfindlichkeit bekannt, die der Zählrate im Linienmaximum des Scans eine bestimmte Außenluft OH-Konzentration zuordnet. Um die Änderung der Zählrate über den Linienscan zu berücksichtigen, wird das Referenzzellensignal genutzt. Der mittlere Graph in Abb. 3.14 zeigt das auf Eins normierte OH-Signal in der Referenzzelle, das parallel zum im oberen Bild gezeigten Signal aufgenommen wurde. Dieses Referenzzellen-OH Linienprofil gibt in guter Näherung den Verlauf der Empfindlichkeit über den Linienscan an. Wird das in der Messzelle aufgenommene OH-Signal auf dieses Linienprofil normiert, ergibt sich das im unteren Graph gezeigte, linienprofilnormierte OH-Signal, bei dem alle on-Resonanz Punkte im Idealfall den Wert des Linienmaximums annehmen. Die Streuung der so erhaltenen on-Resonanz Punkte ergibt sich aus der Poisson-

statistik und liegt bei  $\pm 5$  bis  $\pm 10\%$ . Die on-Resonanz Punkte werden gemittelt und ergeben so einen OH-Datenpunkt pro Linienscan (schwarze Kreise in Abb. 3.14), aus dem mit der OH-Nachweisempfindlichkeit eine OH-Konzentration berechnet werden kann.

Die Gesamtmesszeit, die für die Aufnahme eines OH-Datenpunktes aus einem kompletten Linienscan benötigt wird, entspricht der Anzahl der on- und off-Punkte multipliziert mit der Akkumulationszeit pro Wellenlängenposition  $t_{\text{Akkum}}$ . Verfahrenszeiten der Wellenlängenposition des Lasers spielen so gut wie keine Rolle für die Gesamtmesszeit.

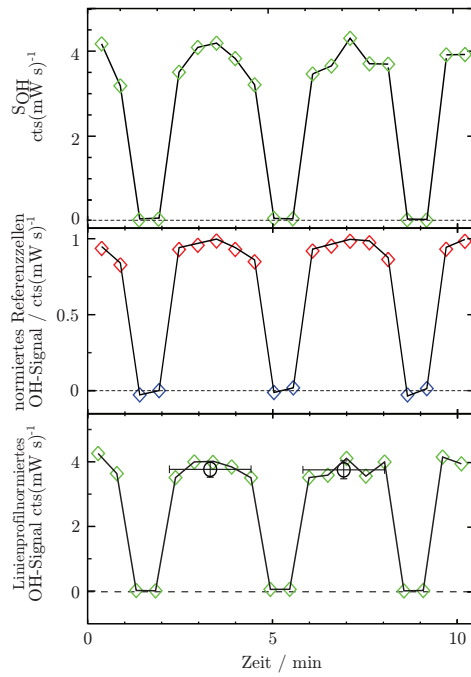


Abbildung 3.14: Bestimmung des OH-Signals aus einem Linienscan. **Oben:** Untergrundkorrigiertes OH-Signal  $S_{\text{OH}}$  beim Scan über die Linie  $Q_1(3)$ . **Mitte:** auf Eins normiertes Referenzzellensignal. Das Profil gibt den Empfindlichkeitsverlauf über die OH-Linie an. **Unten:** Linienprofilnormiertes OH-Signal. Aus dem OH-Linienscan wird eine Stufenfunktion. Aus den fünf on-Resonanz Punkte wird das OH-Signal pro Linienscan (schwarzer Kreis) gemittelt.



## 4

# Charakterisierung des OH-Messkanals

Das neu entwickelte Instrument soll bei Bodenmessungen, auf dem Zeppelin NT und auf HALO eingesetzt werden können. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wird für die Nutzung auf HALO ein Lufterlasssystem benötigt, durch das sich der Zellaufbau grundlegend ändert. Für die verschiedenen Anwendungen werden daher unterschiedliche Messzellentypen verwendet.

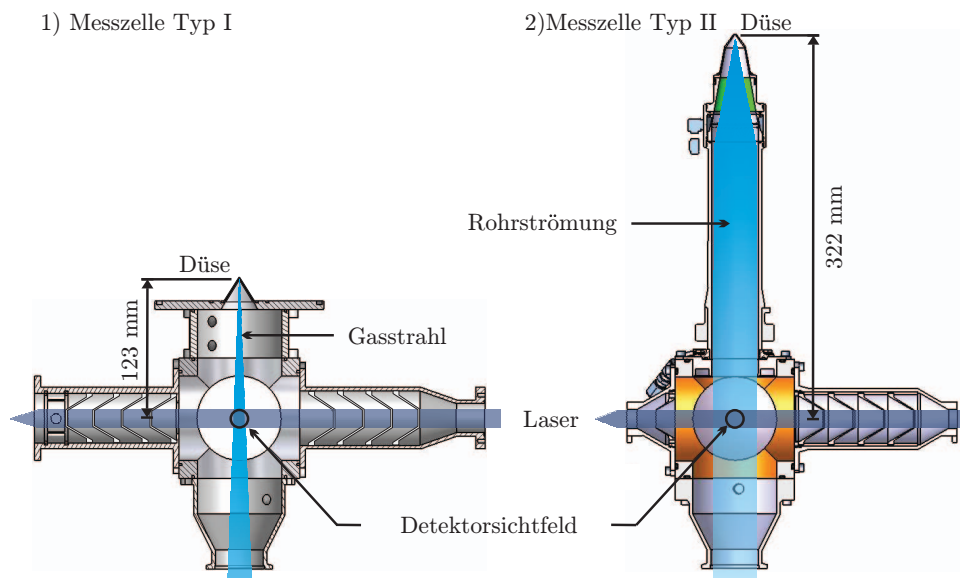


Abbildung 4.1: LIF-Messzellen **1)** Schnittdarstellung des Zellentyps I für Boden- und Zeppelinanwendung: die Düse sitzt nah am Nachweisvolumen, in der Messzelle bildet sich ein schneller Gasstrahl aus. **2)** Schnittdarstellung der HALO-Zelle: die Düse ist aufgrund des benötigten Abstands zur Flugzeughaut weit vom Nachweisvolumen entfernt. Im Einlassrohr geht der schnelle Gasstrahl hinter der Düse in eine langsame Rohrströmung über. Die genaue Geometrie der Gasströmung im Zellentyp II ist nicht bekannt und daher hier nur schematisch dargestellt.

Abbildung 4.1 zeigt den Vergleich zwischen Messzellentyp I, der bei Boden- und Zeppelinanwendungen genutzt wird und Messzellentyp II, der beim Einsatz auf HALO genutzt werden soll. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Messzellen ist das lange Einlassrohr des Messzellentyps II. Der Aufbau des Zellentyps I, der bisher verwendet wurde, hat den Vorteil, dass der Gasstrahl die Messzelle ohne Wandkontakte durchquert. Die schnelle Gasströmung (100–200 m/s) stellt sicher, dass die mit dem Laser bestrahlte Probenluft zwischen zwei Laserpulsen vollständig ausgetauscht wird. Dies verhindert, dass lasergeneriertes OH vom nächsten Laserpuls nachgewiesen wird. Beim Messzellentyp II ist der Abstand zwischen Düse und Nachweisvolumen mit 322 mm deutlich länger als beim Zellentyp I (123 mm). Der Gasstrahl wird im Einlassrohr durch Luftreibung verlangsamt und aufgeweitet. Er tritt in Kontakt mit der Wand und geht in eine langsame Rohrströmung (Strömungsgeschwindigkeit  $\sim 15$  m/s) über. Dies hat zur Folge, dass es im Einlassrohr zu OH-Radikalverlusten an den Rohrwänden kommt und die Gefahr besteht, dass die Probenluft in der Messzelle von mehreren Laserpulsen beprobt wird.

Die Messzelle vom Typ I wurde in früheren Arbeiten bezüglich Nachweisempfindlichkeit und Ozon-Wasser-Interferenz charakterisiert (Holland et al., 1995, 2003). Die Messzelle vom Typ II mit dem langen Einlassrohr stellt eine Neuentwicklung dar. Die Radikalverluste im Einlassrohr modifizieren die OH-Nachweisempfindlichkeit, die langsame Gasströmung hat Auswirkungen auf die Ozon-Wasser-Interferenz. Zudem wirken sich bei Flugeinsätzen Druck- und Temperaturänderungen der Außenluft auf die Druck- und Strömungsbedingungen in der Messzelle und damit auf die OH-Nachweisempfindlichkeit und die Ozon-Wasser-Interferenz aus.

In den folgenden Abschnitten wird ein Modell zur Berechnung der OH-Nachweisempfindlichkeit entwickelt (Abschn. 4.1), mit dem anschließend die Höhenabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit beim Flugeinsatz untersucht wird (Abschn. 4.2). In Abschnitt 4.3 wird beschrieben, inwieweit die Änderungen der äußeren Bedingungen bei Flugeinsätzen wie Außendruck- und Temperaturabnahme durch Messungen ab Boden simuliert werden können. Die Abhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit von verschiedenen Parametern wie Zellendruck, Pulswiederholfrequenz des Lasers oder Laserleistung wurden durch Charakterisierungsmessungen untersucht, die in Abschnitt 4.4 beschrieben und mit dem entwickelten Modell verglichen werden.

Die Ozon-Wasser-Interferenz wird in Kapitel 5 behandelt. In Kapitel 6 werden die gewonnenen Ergebnisse zur OH-Nachweisempfindlichkeit und Ozon-Wasser-Interferenz dann anhand der in den Abschnitten 4.2 und 5.2 beschriebenen Höhenabhängigkeiten auf eine Flughöhe von 10 km übertragen, um die Anwendbarkeit des neuen Instruments bei Flugeinsätzen in der freien Troposphäre abzuschätzen.

Alle in den nächsten drei Kapiteln beschriebenen Rechnungen und Messungen wurden mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Instrumentenparametern durchgeführt.

Tabelle 4.1: Instrumentenparameter und Standardbedingungen des neuen HALO-Instruments für Modellrechnungen und Charakterisierungsmessungen.

Parameter	Wert	
Standardbedingungen am Boden		
Außentemperatur	$T_a$	293 K
Außendruck	$p_a$	1013 hPa
Zellen-, Rohrtemperatur	$T_{\text{Zelle}}$	293 K
Laser		
Pulswiederholfrequenz	$PWF$	8.5 kHz
UV-Leistung	$P_L$	$\sim 30 - 35$ mW
Pulsbreite ( $HWB$ )	$\Delta t_L$	35 ns
Strahldurchmesser	$d_L$	8 mm
Zeitablauf		
Verzögerung des Zählfensters	$\Delta T_C$	88 ns
Länge des Zählfensters	$T_C$	500 ns
Saugvermögen der Pumpe	$S_{\text{Pumpe}}$	70 m <sup>3</sup> / h
OH-Zelle		
Einlassrohrlänge	$L_{\text{Rohr}}$	220 mm
Einlassrohrquerschnittsfläche	$A_{\text{Rohr}}$	12 cm <sup>2</sup>
Einlassrohrdurchmesser	$d_{\text{Rohr}}$	39 mm
Abstand Düse-Nachweisvolumen		322 mm
Standard Düsendurchmesser	$d_{\text{Düse}}$	0.75 mm
2. Düsendurchmesser für Rechnungen		1.4 mm
Blendenarmspülung	$q_{\text{Spül}}$	0.14 slm <sup>1</sup> (Argon)
Standardzellendruck	$p_{\text{Zelle}}$	3.6 hPa
HO <sub>2</sub> -Zelle		
Einlassrohrlänge	$L_{\text{Rohr}}$	300 mm
Abstand Düse-Nachweisvolumen		399 mm

<sup>1</sup>slm= 11/min bei 273 K und 1013 hPa



## 4.1 Modellierung der OH-Nachweisempfindlichkeit

Mit der OH-Nachweisempfindlichkeit werden nach Gl. (2.20) die gemessenen Fluoreszenzsignale in OH-Konzentrationen umgerechnet. In Anlehnung an die Modellbeschreibung der OH-Nachweisempfindlichkeit nach Stevens et al. (1994) und Holland et al. (1995) kann  $C_{OH}$  ausgedrückt werden über

$$C_{OH} = \epsilon \cdot T_{Opt} \cdot G \cdot \eta_{Fl} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \omega. \quad (4.1)$$

Darin sind

- $\epsilon$  die Photonennachweiseffizienz des Detektors und der Zählerelektronik [dimensionslos],
- $T_{Opt}$  die Transmission der Fluoreszenzsammeloptik [dimensionslos],
- $G$  der geometrische Faktor der optischen Fluoreszenzabbildung auf den Detektor [cm],
- $\eta_{Fl}$  die zeitliche Fluoreszenzausbeute [dimensionslos] (siehe Gl. (2.13) und (4.8)),
- $\alpha$  die Effizienz der OH-Anregung durch den Laser [ $J^{-1}$ ],
- $\beta$  die Radikaltransmission der Düse und des Einlassrohres, die durch reaktive OH-Verluste auf Oberflächen reduziert sein kann [dimensionslos] und
- $\omega$  das Expansionsverhältnis, das die Reduktion der Teilchendichte der Probenluft durch die Druckminderung in der Zelle beschreibt [dimensionslos].

### Photonennachweiseffizienz $\epsilon$

Die Photonennachweiseffizienz des Detektors und der Zählerelektronik ist durch die Detektorquantenausbeute  $\epsilon_{Det.} = 0.11$  (Herstellerangabe) und die Diskriminatorschwelle bestimmt. Die vom Detektor erzeugten Pulse weisen eine gewisse Pulshöhenverteilung auf. Daher werden vom Diskriminator neben dem Untergrundrauschen auch OH\*-Fluoreszenzsignale, die unterhalb der Diskriminatorschwelle liegen, abgeschnitten. Für die hier verwendete Schwelle von 100 mV wird eine Diskriminatortransmission von  $\epsilon_{Disk.} = 0.8$  angesetzt.

### Transmission der Fluoreszenzsammeloptik $T_{Opt}$

Die Transmission der Fluoreszenzsammeloptik wird im Wesentlichen durch die Transmission des Interferenzfilters  $T_{IF} = 0.72$  bestimmt. Wird zusätzlich noch ein Filter zur Sonnenlichtunterdrückung genutzt (siehe Abschn. 3.3.1), reduziert sich die Transmission entsprechend.

### Geometrischer Faktor der optischen Fluoreszenzabbildung $G$

Das Nachweisvolumen wird durch den Überlapp von Gas- und Laserstrahl gebildet, der im Sichtfeld des Photodetektors liegt. Nach der in Gleichung (4.1) angegebenen Notation ist

zur Berücksichtigung des effektiv wirksamen Nachweisvolumens nur die Kenntnis der auf den Photodetektor abgebildeten Laserstrahllänge ( $l_{\text{eff}}$ ) notwendig, die innerhalb des Gasstrahls liegt (siehe Abbildung 4.2). Diese Länge wurde mit Hilfe einer Punktlichtquelle in der Messzelle auf einen Bereich von  $\pm 7$  mm um die Zellenmitte bestimmt, so dass  $l_{\text{eff}} \approx 14$  mm gilt. Zusätzlich ist der Raumwinkel  $\Omega$  relevant, unter dem die Detektionsoptik die Fluoreszenzphotonen sammelt. Der Raumwinkel ist gegeben durch das Öffnungsverhältnis des abbildenden Linsensystems (Durchmesser 76 mm, Brennweite 75 mm) sowie die Verdopplung durch den Hohlspiegel in der Messzelle und beträgt  $\Omega = 0.11$ . Das Produkt dieser beiden Größen ( $l_{\text{eff}} \cdot \Omega$ ) definiert den geometrischen Faktor  $G$  in Gl. (4.1).

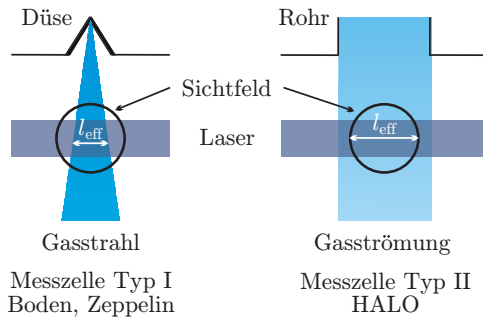


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung zum geometrischen Faktor der optischen Fluoreszenzabbildung. **Links:** Messzelle des Typ I zur Anwendung am Boden oder auf dem Zeppelin NT. Das Sichtfeld des Detektors ist größer als der Überlapp von Gas- und Laserstrahl. Die Länge  $l_{\text{eff}}$  entspricht dem Gasstrahldurchmesser. **Rechts:** Messzelle Typ II zur Anwendung auf HALO. Die Gasströmung ist breiter als das Detektorsichtfeld,  $l_{\text{eff}}$  entspricht dem Sichtfelddurchmesser.

### Fluoreszenzausbeute $\eta_{\text{FI}}$

Bei der bisherigen Berechnung der Nachweisempfindlichkeit (siehe z. B. Holland et al., 1995) wurde die Fluoreszenzausbeute nach Gleichung (2.13) verwendet, in der zwei Näherungen gemacht werden:

- 1.) Der Laserpuls ist ein unendlich kurzer Dirac-Puls, der zum Zeitpunkt  $t = 0$  s die Messzelle erreicht und instantan OH-Radikale anregt.
- 2.) Der Detektor erreicht nach Ende des Detektorschaltfensters sofort wieder seine volle Verstärkung und damit die volle Photonennachweisempfindlichkeit.

In dieser vereinfachten Berechnung werden also alle OH-Radikale zum selben Zeitpunkt von der vollen Pulsenergie angeregt und ab dem Zeitpunkt  $t = \Delta T_C$  mit voller Detektorempfindlichkeit nachgewiesen.

Entgegen Näherung 1 besitzt der Laser eine Halbwertsbreite von etwa 35 ns und eine Fußbreite von etwa 110 ns. Abbildung 4.3 zeigt den gemessenen Zeitablauf eines Laserpulses, dessen Maximum auf  $t = 0$  s gelegt wurde und die zeitliche Position des Zählfensters, das zum Zeitpunkt  $\Delta T_C = 88$  ns beginnt.

Um den Zeitverlauf des Laserpulses bei der Berechnung der Fluoreszenzausbeute zu berücksichtigen, wurde das Faltungsintegral

$$\eta_{\text{FI}}'' = \int_{t_1}^{t_2} \eta_{\text{FI}}'(\Delta T_C - t) \cdot f(t) dt \quad (4.2)$$

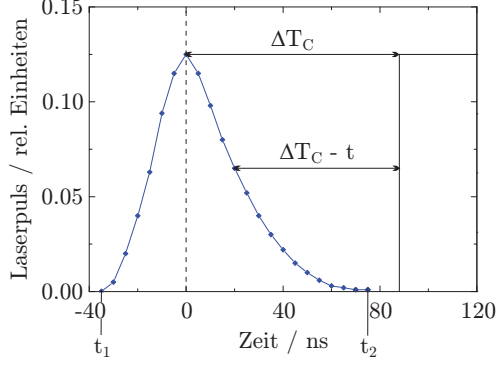


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf des Laserpulses (blau) und zeitliche Position des Zählfensters (schwarz) bei der Fluoreszenzmessung. Um die Pulsbreite bei der Berechnung der Fluoreszenzausbeute zu berücksichtigen, wird der Puls in 22 je 5 ns lange Zeitintervalle geteilt und für jeden Punkt die Fluoreszenzausbeute  $\eta'_{\text{Fl}}(\Delta T_{\text{C}} - t)$  berechnet (siehe Text).

berechnet. Darin sind

- $t_1$  und  $t_2$  der zeitliche Anfangs bzw. Endpunkt des Laserpulses [s],
- $\eta'_{\text{Fl}}(\Delta T_{\text{C}} - t)$  die wirksame Fluoreszenzausbeute für die OH-Radikale, die zum Zeitpunkt  $t$  nach Beginn des Laserpulses angeregt werden mit  

$$\eta'_{\text{Fl}} = \frac{A}{A + \sum_i k_{\text{SR}}^i \cdot [\text{M}_i]} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{C}}}{\tau_{\text{Fl}}}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{C}} + T_{\text{C}}}{\tau_{\text{Fl}}}\right) \right] \text{ [dimensionslos] },$$
- $\Delta T_{\text{C}}$  der zeitliche Abstand zwischen dem Maximum des Laserpulses und dem Beginn des Zählfensters [s] und
- $f(t)$  der normierte zeitliche Verlauf des Laserpulses mit der Normierung  $\int_{t_1}^{t_2} f(t) dt = 1$ .

Die Integration wurde numerisch durchgeführt, wobei der Laserpuls zeitlich in 5 ns Zeitintervalle zerlegt wurde.

Die unter Berücksichtigung der Laserpulsbreite bestimmte Fluoreszenzausbeute  $\eta''_{\text{Fl}}$  ist neben der Zählfensterverzögerung  $\Delta T_{\text{C}}$  abhängig von der Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau_{\text{Fl}}$  (Gl. (2.11)) mit

$$\frac{1}{\tau_{\text{Fl}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \sum_i k_{\text{SR}}^i \cdot [\text{M}_i] = A + \sum_i k_{\text{SR}}^i \cdot [\text{M}_i] .$$

Sie ist eine Funktion der Teilchendichte  $M$ , da sie durch die Stoßdeaktivierung kontrolliert wird. Die Teilchendichte ist wiederum abhängig von Druck  $p_{\text{Zelle}}$  und Temperatur  $T_{\text{Zelle}}$  in der Messzelle ( $[\text{M}] = f(p, T)_{\text{Zelle}}$ ). Bei Betrieb des Instruments am Boden bzw. in der unteren Troposphäre sind  $p_{\text{Zelle}} \approx 3.6 \text{ hPa}$ ,  $T_{\text{Zelle}} = 293 \text{ K}$  und  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$  typische Betriebsparameter. Daraus folgt eine OH\*-Lebensdauer von  $\tau_{\text{Fl}} \approx 150 \text{ ns}$ . Vergleicht man unter diesen Bedingungen die Fluoreszenzausbeute  $\eta'_{\text{Fl}}$  nach Gl. (2.13) mit der hier eingeführten, um die Laserpulsbreite korrigierten Fluoreszenzausbeute  $\eta''_{\text{Fl}}$  nach Gl. (4.2), folgt mit  $\Delta T_{\text{C}} = 88 \text{ ns}$

$$\frac{\eta''_{\text{Fl}}}{\eta'_{\text{Fl}}} \approx 1.05 . \quad (4.3)$$

Ändern sich Druck und Temperatur in der Messzelle z. B. durch Höhenänderungen im Flug, verschiebt sich auch das in Gl. (4.3) angegebene Verhältnis, da sich die Fluoreszenzlebensdauer ändert. Je kürzer die Fluoreszenzlebensdauer wird, desto bedeutender wird der Fluoreszenzabfall über die Dauer des Laserpulses. Dadurch nimmt der Faktor in Gl. (4.3) mit abnehmendem  $\tau_{\text{Fl}}$  zu. Die Berücksichtigung der Laserpulsbreite ist also insbesondere bei geplanten Anwendungen des Instruments auf dem Flugzeug zu beachten, wenn die OH-Nachweisempfindlichkeit theoretisch abgeschätzt werden soll. Da etwa 90% der Laserpulsenergie innerhalb eines 50 ns-Bereichs um das Laserpulsmaximum liegen, ist der Korrekturfaktor generell relativ klein. Bis zu einem  $\tau_{\text{Fl}} = 55$  ns liegt er unterhalb von 20%.

Eine zusätzliche Modifikation der oben beschriebenen Näherung folgt aus der Tatsache, dass der eingesetzte Detektor nach dem Einschalten eine gewisse Zeit benötigt, bis er wieder die volle Nachweisempfindlichkeit erreicht hat. Mit Hilfe einer Konstantlichtquelle wurde dieser detektorspezifische Empfindlichkeitsanstieg für den an der OH-Messzelle eingesetzten Detektor vermessen. Die Zeit bis zum Erreichen der vollen Photonennachweisempfindlichkeit beträgt demnach etwa 175 ns. Der Empfindlichkeitsanstieg  $v_{\text{MCP}}(t)$  kann angenähert werden durch

$$v_{\text{MCP}}(t) \propto 1 - \exp\left(-\frac{t - t_{\text{MCP}}}{\tau_{\text{MCP}}}\right) \quad (4.4)$$

mit dem Einschaltzeitpunkt des Detektors  $t_{\text{MCP}}$  und einer Zeitkonstanten von  $\tau_{\text{MCP}} = 61$  ns (siehe Abb. 4.4).

Abbildung 4.4 zeigt den gemessenen Zeitverlauf des Laserpulses (durchgezogene blaue Kurve) und der Nachweisempfindlichkeit des Detektors nach Gl. (4.4) (rot), der nach der Zeit  $t_{\text{MCP}}$  wieder eingeschaltet wird. Der gezeigte Zeitverlauf der OH\*-Fluoreszenz (unterbrochene Kurve, dunkelblau) ist nach Gl. (2.12) für einen Druck von 3.6 hPa und eine Temperatur von 293 K berechnet und auf Eins normiert. Er ist auf das Lasermaximum bezogen und vernachlässigt die endliche Breite des Laserpulses, die von der Fluoreszenzausbeute nach Gl. (4.2) berücksichtigt wird. Der erwartete Verlauf des nachgewiesenen Fluoreszenzsignals ergibt sich aus dem Produkt der Zeitverläufe der OH\*-Fluoreszenz und der Detektorempfindlichkeit zu

$$I'_{\text{Fl}} \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Fl}}}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t - t_{\text{MCP}}}{\tau_{\text{MCP}}}\right)\right] \text{ für } t \geq \Delta T_{\text{C}}, \quad (4.5)$$

mit dem Einschaltzeitpunkt des Detektors  $t_{\text{MCP}}$ . Die braune Kurve in Abbildung 4.4 zeigt den nach Gl. (4.5) berechneten Verlauf der nachweisbaren Fluoreszenz, der sehr gut mit dem experimentell bestimmten Zeitverlauf (grüne Dreiecksymbole) übereinstimmt, der im Labor für die genannten Bedingungen gemessen wurde.

Im Vergleich zur vereinfachten Betrachtung der Fluoreszenzausbeute, bei der angenommen wird, dass der Detektor instantan seine volle Empfindlichkeit erreicht ( $\tau_{\text{MCP}} = 0$ ), folgt aus Gl. (4.5) ein zusätzlicher Korrekturterm  $\eta_{\text{MCP}}$  für die Berücksichtigung des endlichen Anstiegs der Detektorempfindlichkeit mit

$$\eta_{\text{MCP}} = \frac{\int_{t=\Delta T_{\text{C}}}^{t=\Delta T_{\text{C}}+T_{\text{C}}} I'_{\text{Fl}}(t, \tau_{\text{MCP}}) dt}{\int_{t=\Delta T_{\text{C}}}^{t=\Delta T_{\text{C}}+T_{\text{C}}} I'_{\text{Fl}}(t, \tau_{\text{MCP}} = 0) dt}. \quad (4.6)$$

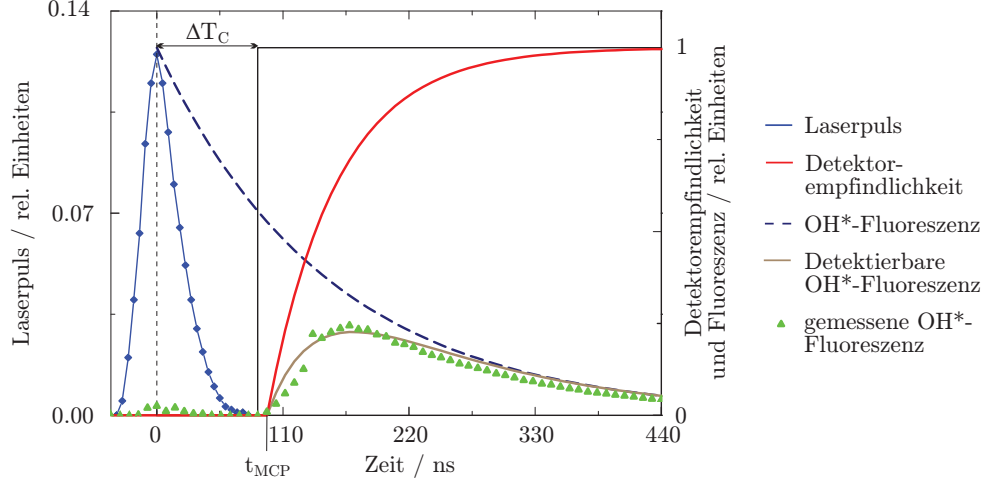


Abbildung 4.4: Zeitverlauf der Fluoreszenzmessung mit Laserpuls (blau), Zählfenster (schwarz), Fluoreszenzabfall (unterbrochen, dunkelblau) und Verlauf der Detektorempfindlichkeit (rot). Die braune Kurve gibt den aus Fluoreszenzabfall und Detektoranstieg resultierenden, messbaren Verlauf der Fluoreszenz an. Die grünen Dreiecke zeigen eine Messung, normiert auf das Maximum des theoretischen Verlaufs. (Alle Kurven bis auf den Laserpuls sind auf Eins normiert).

Unter den hier betrachteten Bedingungen ( $p_{\text{Zelle}} \approx 3.6 \text{ hPa}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$ ,  $\tau_{\text{F1}} \approx 150 \text{ ns}$ ,  $\Delta T_{\text{C}} = 88 \text{ ns}$  und  $T_{\text{C}} = 500 \text{ ns}$ ) folgt

$$\eta_{\text{MCP}} \approx 0.64. \quad (4.7)$$

Die Größe des Korrekturterms ist abhängig von der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{F1}}$  und darüber von Druck, Temperatur und Wasserdampfkonzentration in der Messzelle. Je kürzer die Fluoreszenzlebensdauer ist, desto stärker fällt der Anstiegsbereich der Detektorempfindlichkeit, und damit der Korrekturterm, ins Gewicht.

Für die Fluoreszenzausbeute  $\eta_{\text{F1}}$  in Gl. (4.1) folgt unter Berücksichtigung der zeitlichen Laserpulsbreite und des zeitlichen Empfindlichkeitsanstiegs des Detektors

$$\eta_{\text{F1}} = \eta_{\text{F1}}'' \cdot \eta_{\text{MCP}}. \quad (4.8)$$

In den bisherigen Arbeiten zur Abschätzung der OH-Nachweisempfindlichkeit (z. B. Holland et al., 1995; Stevens et al., 1994) wurden der Einfluss der zeitlichen Laserpulsbreite und des verzögerten Einstellens der Detektorempfindlichkeit nicht betrachtet. Bei diesen Instrumenten wurde allerdings auch bei niedrigerem Zellendruck, und damit größerer Fluoreszenzlebensdauer, gemessen. Der Abstand des Zählfensters zum Laser betrug bei dem von Holland et al. (1995) beschriebenen Instrument  $\Delta T_{\text{C}} = 250 \text{ ns}$  (bei einem  $\tau_{\text{F1}} \approx 320 \text{ ns}$ ). Die hier beschriebenen Effekte spielen in diesem Abstand zum Laser keine große Bedeutung mehr. Bei den früheren Instrumenten war eine Fluoreszenzmessung näher am Laserpuls aufgrund von Schaltstörungen des Detektors nicht möglich. Beim hier vorgestellten Instrument treten keine signifikanten Schaltstörungen auf. Dadurch ist eine Fluoreszenzmessung mit deutlich

kürzerem  $\Delta T_C$  möglich und die beschriebenen Effekte müssen für die Modellierung der Nachweisempfindlichkeit berücksichtigt werden.

Wie im Folgenden gezeigt wird, haben die beiden Korrekturen einen signifikanten Einfluss auf die Abhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit von Druck, Temperatur und Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre, die unter Flugbedingungen in der freien Troposphäre starken Änderungen unterliegen. Damit ist der Einfluss dieser Faktoren für die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit der Flughöhe nicht mehr vernachlässigbar.

### Effizienz der OH-Anregung $\alpha$

Die OH-Anregungseffizienz  $\alpha$  ist ein Maß für den Anteil der OH-Radikale, die vom Laser elektronisch angeregt werden. Sie hängt ab von der Übergangswahrscheinlichkeit vom unteren in den oberen Zustand  $B_{12}$  (Einsteinkoeffizient für die Absorption der genutzten OH-Anregungslinie), der spektralen Halbwertsbreiten der OH-Absorptionslinie  $\Delta\nu_D$  (Dopplerlinienbreite) und des Lasers  $\Delta\nu_L$ , sowie vom Anteil der OH-Radikale im unteren Rotationsniveau des vom Laser angeregten Übergangs  $\frac{\Delta N}{N}$  und kann geschrieben werden als

$$\alpha = \frac{B_{12}}{c^2} \cdot \left( \frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Delta\nu_D^2 + \Delta\nu_L^2}} \cdot \frac{\Delta N}{N}. \quad (4.9)$$

Die Besetzungszahl  $\frac{\Delta N}{N}$  ergibt sich im thermischen Gleichgewicht aus der Boltzmann-Verteilung der Rotationsniveaus (siehe z. B. Dorn et al., 1995) mit

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2J'' + 1}{Q_{\text{Rot}}(T)} \exp \left( -\frac{E_i}{k_B T} \right). \quad (4.10)$$

Darin sind

- $J''$  die Rotationsquantenzahl des Levels  $i$ ,
- $Q_{\text{Rot}}(T)$  die Rotationszustandssumme,
- $E_i$  die Energie des Levels  $i$ ,
- $k_B$  die Boltzmann-Konstante und
- $T$  die Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Rotationszustandssumme kann nach Dorn et al. (1995) parametrisiert werden mit

$$Q_{\text{Rot}}(T) = 1.42 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0.1485 \cdot T - 4.1 \quad (4.11)$$

### Einlassrohrtransmission $\beta$

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität können OH-Radikale an den Oberflächen in der Düse und den Innenseiten des Einlassrohrs durch Wandreaktionen verlorengehen. Bei den relevanten Oberflächen von Düse und Einlassrohr handelt es sich dabei um eloxiertes Aluminium. Im Vergleich zur Messzelle des Typs I (Abb. 4.1) werden beim Messzellentyp II aufgrund des langen Einlassrohrs und der darin herrschenden langsamen Rohrströmung der Messluft deutlich höhere Radikalverluste erwartet, durch die die Einlassrohrtransmission  $\beta$  verringert wird.

Die Einlassrohrtransmission kann ausgedrückt werden über

$$\beta = \beta_D \cdot \exp(-k_W \cdot \Delta t_{\text{Rohr}}). \quad (4.12)$$

Darin sind

- $\beta_D$  die Düsentransmission [dimensionslos],
- $k_W$  der Ratenkoeffizient 1. Ordnung für Wandverluste von OH-Radikalen [ $\text{s}^{-1}$ ] und
- $\Delta t_{\text{Rohr}}$  die Aufenthaltszeit der Probenluft im Einlassrohr [s].

Die Aufenthaltszeit der Luft im Einlassrohr hängt von der Rohrlänge  $L_{\text{Rohr}}$ , der Rohrquerschnittsfläche  $A_{\text{Rohr}}$  und dem Saugvermögen der Pumpe  $S_{\text{Pumpe}}$  ab mit

$$\Delta t_{\text{Rohr}} = \frac{L_{\text{Rohr}} \cdot A_{\text{Rohr}}}{S_{\text{Pumpe}}}. \quad (4.13)$$

Im Folgenden werden zunächst die Radikalverluste im Einlassrohr behandelt, auf die Düsentransmission  $\beta_D$  wird weiter unten eingegangen. Der Ratenkoeffizient für den OH-Wandverlust  $k_W$  hängt funktionell davon ab, wie schnell die Radikale an die Wand transportiert werden und wie schnell sie im Anschluss mit der Wand reagieren. Dabei gelten zwei Grenzfälle:

- 1.) Die Verlustrate ist limitiert durch die Oberflächenreaktion der Radikale an der Wand.
- 2.) Die Verlustrate ist limitiert durch die Diffusion der Radikale zur Wand.

Grenzfall 1 gilt bei sehr hohen Diffusionsgeschwindigkeiten, die z. B. bei sehr niedrigem Druck erreicht werden. Die Verlustrate ist dann durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Radikale mit der Wand limitiert. Nach Kolb et al. (2010) kann in diesem reaktionslimitierten Fall der Ratenkoeffizient der OH-Wandreaktion beschrieben werden mit

$$k_W \rightarrow k_r = \gamma \frac{\bar{u}}{d_{\text{Rohr}}}. \quad (4.14)$$

Darin sind

- $\gamma$  die Reaktionswahrscheinlichkeit der OH-Radikale mit der Wand [dimensionslos],
- $\bar{u}$  die mittleren Molekülgeschwindigkeit der OH-Radikale [m/s] und
- $d_{\text{Rohr}}$  der Einlassrohrdurchmesser [mm].

Nach Rozhenshtein et al. (1985) gilt für teflonbeschichtete Oberflächen  $\gamma \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ . Daraus kann eine untere Grenze für die Reaktionswahrscheinlichkeit von OH-Radikalen auf Metalloberflächen abgeschätzt werden zu  $\gamma \geq 10^{-2}$ . Mit der mittleren Molekülgeschwindigkeit der OH-Radikale von  $\bar{u} = 605 \text{ m/s}$  (bei  $20^\circ\text{C}$ ) und dem Rohrdurchmesser  $d_{\text{Rohr}} = 39 \text{ mm}$  folgt damit für den reaktionslimitierten Ratenkoeffizienten

$$k_r \geq 160 \text{ s}^{-1}. \quad (4.15)$$

Im Grenzfall 2 wird angenommen, dass die Radikale bei jeder Wandberührung direkt verloren gehen. In diesem Fall ist die Radikalkonzentration an der Wand Null und die Verlustrate hängt nur noch davon ab, wie schnell die Radikale die Wand erreichen. In diesem diffusionslimitierten Fall kann der Ratenkoeffizient für die Wandreaktion über das Einsteinsche Verschiebungsquadrat abgeschätzt werden mit

$$k_W \rightarrow k_d = 4\pi \cdot D^* \cdot p_0 \cdot \frac{1}{A_{\text{Rohr}} \cdot p_{\text{Zelle}}}. \quad (4.16)$$

Darin ist  $D^* = 0.22 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  der OH-Diffusionskoeffizient beim Referenzdruck  $p_0 = 1013 \text{ hPa}$  (Ivanov et al., 2007). Für das hier beschriebene Instrument folgt damit bei einem Zellen- und Rohrdruck von  $3.6 \text{ hPa}$ , wie er typischerweise bei den Messungen vorliegt, und mit der Einlassrohrquerschnittsfläche von  $12 \text{ cm}^2$  für den diffusionslimitierten Ratenkoeffizienten

$$k_d \approx 65 \text{ s}^{-1}. \quad (4.17)$$

Nach diesen Abschätzungen ist der diffusionslimitierte Ratenkoeffizient (Gl. (4.17)) deutlich kleiner als der reaktionslimitierte (Gl. (4.15)) und bestimmt damit die OH-Wandverlustrate. Dass die OH-Radikalverluste in einer Rohrströmung im Grobvakuum diffusionslimitiert sind, wird auch durch Messungen von Fuchs (2006) bestätigt. Dort wurden Verlustraten für OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikale in einem mit Teflon beschichteten Rohrreaktor mit  $66 \text{ mm}$  Durchmesser bei einem Druck von  $25 \text{ hPa}$  vermessen. Die Messungen lieferten Raten von  $k_{\text{OH}} = (5.4 \pm 0.2) \text{ s}^{-1}$  für OH-Radikale bzw.  $k_{\text{HO}_2} = (0.5 \pm 0.1) \text{ s}^{-1}$  für  $\text{HO}_2$ -Radikale.

Dass die Verlustrate für OH-Radikale deutlich höher ist als für  $\text{HO}_2$ -Radikale, ist konsistent mit den in Rozhenshtein et al. (1985) angegebenen Reaktionswahrscheinlichkeiten für OH- bzw.  $\text{HO}_2$ -Radikale auf Teflonoberflächen von  $\gamma_{\text{OH}} \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $\gamma_{\text{HO}_2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ . Werden für die in Fuchs (2006) angegebenen Experimentbedingungen die Verlustraten nach den beiden oben angegebenen Grenzfällen berechnet, folgen die in Tabelle 4.2 angegebenen Werte.

Die von Fuchs (2006) gemessene OH-Verlustrate stimmt gut mit der berechneten, diffusionslimitierten Rate überein. Für  $\text{HO}_2$ -Radikale gilt dagegen der reaktionslimitierte Grenzfall aufgrund der deutlich geringeren  $\text{HO}_2$ -Wandreaktivität (Rozhenshtein et al., 1985). Im Folgenden wird daher für die vorliegende Arbeit angenommen, dass die OH-Wandverluste diffusionslimitiert sind.

Die Düsentransmission  $\beta_D$  für OH-Radikale kann anhand von Messungen abgeschätzt werden, die von Fuchs et al. (2011) durchgeführt wurden. Aus dem Vergleich der Nachweisempfindlichkeiten für OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikale folgt für die OH- und  $\text{HO}_2$ -Düsentransmissionen in Abhängigkeit des Düsendurchmessers

$$\begin{aligned} \beta_D(\text{HO}_2) / \beta_D(\text{OH}) &\approx 1.45 \quad \text{für } d_{\text{Düse}} = 0.2 \text{ mm und} \\ \beta_D(\text{HO}_2) / \beta_D(\text{OH}) &\approx 1.15 \quad \text{für } d_{\text{Düse}} = 0.4 \text{ mm.} \end{aligned} \quad (4.18)$$



#### 4. CHARAKTERISIERUNG DES OH-MESSKANALS

Tabelle 4.2: Ratenkoeffizienten für OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalverluste in einem Rohrreaktor, berechnet für die in Fuchs (2006) angegebenen Parameter. Reaktionslimitierte Rechnung nach Gl. (4.14) und diffusionslimitierte Rechnung nach Gl. (4.16).

	Verlustrate OH	Verlustrate HO <sub>2</sub>
reaktionslimitiert berechnet	23 s <sup>-1</sup>	0.7 s <sup>-1</sup>
diffusionslimitiert berechnet	3.3 s <sup>-1</sup>	2.1 s <sup>-1</sup>
gemessen (Fuchs, 2006)	(5.4 ± 0.2) s <sup>-1</sup>	(0.5 ± 0.1) s <sup>-1</sup>

Wie oben beschrieben, ist die Oberflächenreaktivität der HO<sub>2</sub>-Radikale deutlich geringer als die der OH-Radikale. Daher kann angenommen werden, dass die in Gl. (4.18) gezeigten Unterschiede im Wesentlichen durch OH-Radikalverluste an der Düse entstehen und somit ein Maß für die OH-Düsentransmission sind. Für die bei den später gezeigten Charakterisierungsmessungen verwendete Düse mit 0.75 mm Durchmesser ist nach diesen Ergebnissen eine Transmission von  $\beta_D > 0.85$  wahrscheinlich. Sie wird daher im Folgenden gegenüber den Verlusten im Einlassrohr vernachlässigt.

Nach den beschriebenen Abschätzungen kann die Einlassrohrtransmission nach Gl. (4.12) für das hier verwendete Instrument diffusionslimitiert berechnet werden. Mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Parametern und dem in Gl. (4.17) angegebenen Ratenkoeffizienten für die diffusionslimitierten OH-Wandverluste folgt

$$\beta \approx 0.41. \quad (4.19)$$

Der in Tabelle 4.2 gezeigte Vergleich zwischen gemessener und abgeschätzter diffusionslimitierter OH-Verlustrate zeigt die Unsicherheit der vereinfachten Schätzung. Daraus wird ein Fehler für  $\beta$  (Gl. (4.12)) in Höhe von 40% (bei 3.6 hPa Zellendruck) abgeleitet.

#### Expansionsverhältnis

Das Expansionsverhältnis beschreibt die Reduktion der Teilchendichte in der Probenluft durch die Druckminderung beim Eintritt in die Messzelle mit

$$\omega = \frac{p_{\text{Zelle}}}{p_a} \cdot \frac{T_a}{T_{\text{Zelle}}} \cdot x_{\text{Außenluft}}. \quad (4.20)$$

Darin ist  $x_{\text{Außenluft}}$  der Außenluftanteil am Gesamtgasvolumen in der Messzelle mit

$$x_{\text{Außenluft}} = \frac{q_{\text{Düse}}}{q_{\text{Düse}} + q_{\text{Spül}}}, \quad (4.21)$$

der über den Düsenfluss  $q_{\text{Düse}}$  (=Außenluft) und den Spülfluss  $q_{\text{Spül}}$  gegeben ist. Bei den hier vorgestellten Rechnungen und Messungen gilt in der Regel, dass  $q_{\text{Düse}} \gg q_{\text{Spül}}$ , so dass  $x_{\text{Außenluft}} \approx 80 - 98\%$  gilt.

### Nachweisempfindlichkeit

Mit den vorangegangenen Überlegungen kann die OH-Nachweisempfindlichkeit für das neue LIF-Instrument berechnet werden. Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die in Gl. (4.1) aufgeführten Parameter mit ihren relativen Fehlern für die Berechnung bei einem Zellendruck von 3.6 hPa, 1.1% absoluter Feuchte, 1013 hPa Außendruck und Anregung der  $Q_1(3)$ -Linie. Aus diesen Angaben resultiert eine theoretische Nachweisempfindlichkeit von

$$C_{\text{OH}}^{\text{Theo}} = (0.47 \pm 0.25) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}. \quad (4.22)$$

Die unter den gleichen Bedingungen gemessenen Empfindlichkeit (Abschn. 4.4) liegt bei

$$C_{\text{OH}}^{\text{Mess}} = (0.32 \pm 0.03) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}. \quad (4.23)$$

Die berechnete Nachweisempfindlichkeit liegt damit etwa einen Faktor 1.5 über der gemessenen Empfindlichkeit. Im Rahmen der Unsicherheit der berechneten Empfindlichkeit stimmen die Werte jedoch überein.

Die größte Unsicherheit in der Berechnung von  $C_{\text{OH}}$  liegt in der Einlassrohrtransmission (siehe Tab. 4.3). Die Verluste hängen stark davon ab, ob die Rohrströmung laminar ist oder zumindest in Teilen turbulent verläuft. Insbesondere im oberen Rohrbereich, in dem der hinter der Düse entstehende Gasstrahl in die Rohrströmung übergeht, ist anzunehmen, dass die Strömung turbulent ist. Dies würde zu höheren Wandverlusten und damit zu einer Verringerung der berechneten Nachweisempfindlichkeit führen. Die Messung der OH-Wandverlustrate von Fuchs (2006) deutet darauf hin, dass die nach Gl. (4.19) berechneten OH-Radikalverluste in der Tat tendenziell zu niedrig abgeschätzt werden (siehe Tab. 4.2). Eine weitere Unsicherheit besteht darin, dass für die Berechnung der Verluste die Rohrlänge bekannt sein muss, über die die Gasströmung Kontakt mit der Rohrwand hat. Es ist jedoch nicht genau bekannt, an welcher Stelle hinter der Düse der Gasstrahl in die Rohrströmung übergeht. Für die Berechnung der Radikalverluste werden daher die jeweilige Längen der Einlassrohre (für OH 220 mm, für HO<sub>2</sub> 300 mm) angesetzt, da diese den wesentlichen Unterschied zum Zellentyp I darstellen.

Anhand der in Tabelle 4.3 angegebenen Parameter lassen sich die Punkte herausstellen, durch deren Optimierung die Nachweisempfindlichkeit vergrößert werden kann. Parameter, die noch deutlich verbessert werden könnten, sind dabei die Photonennachweisempfindlichkeit des Detektors ( $\epsilon_{\text{Det.}} = 0.11$ ) und die Einlassrohrtransmission ( $\beta \approx 0.41$ ). Für die Nachweisempfindlichkeit des Detektors sollte prinzipiell noch eine Verbesserung um einen Faktor 2 möglich sein. Ein geeigneter Detektor, der alle Anforderungen mit dieser hohen Quantenausbeute erfüllt, wurde bisher aber noch nicht gefunden. Die Einlassrohrtransmission ließe sich z. B. durch eine Teflonbeschichtung der Einlassrohrinnenwand senken. Dabei gilt es allerdings zu prüfen, ob sich die Oberfläche mit der Zeit verändern kann und somit zu Änderungen der Transmission führen würde. Alle anderen Parameter sind entweder fest vorgegeben (z. B. die Geometrie der abbildenden Optik) oder ergeben sich direkt aus den Standardmessbedingungen (z. B. die Fluoreszenzausbeute über die Fluoreszenzlebensdauer) und lassen sich kaum verbessern.

#### 4. CHARAKTERISIERUNG DES OH-MESSKANALS

Tabelle 4.3: Parameter und abgeschätzte relative Fehler für die Berechnung der OH-Nachweisempfindlichkeit des HALO-LIF-Instruments sowie Vergleich zwischen berechneter und gemessener Empfindlichkeit. Die Werte gelten für die Anregung der  $Q_1(3)$ -Linie bei Messung in synthetischer Luft bei 3.6 hPa und 1.1% abs. Feuchte und für die in Tabelle 4.1 angegebenen Instrumenteneigenschaften.

Parameter	Wert	Fehler [%]	Quelle
Photonennachweiseffizienz des Detektors und der Elektronik $\epsilon$			
$\epsilon_{\text{Det.}}$	0.11	10	Herstellerangabe
$\epsilon_{\text{Disk.}}$	0.80	10	abgeschätzt
Transmission Optik $T_{\text{Opt}}$			
$T_{\text{IF}}$	0.72	20	Herstellerangabe
Geometrischer Faktor $G$			
$l_{\text{eff}} / \text{cm}$	1.4	15	gemessen
$\Omega$	0.11	5	berechnet
Fluoreszenzausbeute $\eta_{\text{FI}}$			
$\eta_{\text{FI}}''$	0.13	10	berechnet nach (4.2)
$\eta_{\text{MCP}}$	0.63	10	berechnet nach (4.6)
Anregungseffizienz $\alpha$			
$B_{12} / 10^{24} \text{ cm}^3 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-2}$	1.01	5	Dimpfl und Kinsey (1979)
$\sqrt{\Delta\nu_{\text{D}}^2 + \Delta\nu_{\text{I}}^2} / \text{cm}^{-1}$	0.17	5	gemessen
$\frac{\Delta N}{N}$	0.075	1	Dorn et al. (1995)
Einlassrohrtransmission			
$\beta$	0.41	35	berechnet nach (4.19)
Expansionsverhältnis			
$\omega$	0.0034	1	gemessen
OH-Nachweisempfindlichkeit			
$C_{\text{OH}}^{\text{Modell}} / \text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$	0.46	50	berechnet nach Gl. (4.1)
$C_{\text{OH}}^{\text{Mess}} / \text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$	0.32	10	gemessen, siehe Kap. 4.4

### Nachweisgrenze

Mit Hilfe der Nachweisempfindlichkeit wird eine weitere wichtige Größe zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des LIF-Instruments definiert, die OH-Nachweisgrenze ( $NWG$ ). Sie gibt die kleinste noch nachweisbare OH-Konzentration bei einem bestimmten Signal-zu-Rausch Verhältnis ( $SNR$ ) an. Sie hängt neben der OH-Nachweisempfindlichkeit  $C_{OH}$  und dem vorgegebenen  $SNR$  von der Laserleistung, der Anzahl der on- und off-Resonanzmessungen, der Akkumulationszeit pro Messpunkt und der Streuung der Untergrundmesswerte ab und ist gegeben über

$$NWG = \frac{SNR}{C_{OH} \cdot P_L} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \cdot \sigma_U. \quad (4.24)$$

Darin sind

- $SNR$  das Signal-Rausch-Verhältnis,
- $P_L$  die Laserleistung [mW],
- $m$  die Anzahl der on-Resonanz Messpunkte,
- $n$  die Anzahl der off-Resonanz Messpunkte und
- $\sigma_U$  die Standardabweichung des unnormierten Untergrundsignals [cts·s<sup>-1</sup>].

Die Standardabweichung des Untergrundsignals ist nach der Poissonstatistik gegeben durch

$$\sigma_U = \sqrt{\frac{1}{t_{Akkum}} \cdot (S_L^+ + S_D^+ + S_S^+)}. \quad (4.25)$$

Mit

- $t_{Akkum}$  der Akkumulationszeit pro Wellenlängenposition,
- $S_L^+$  dem Untergrundsignal durch Laserstreulicht [cts·s<sup>-1</sup>],
- $S_D^+$  dem Dunkelsignal des MCP-PMT [cts·s<sup>-1</sup>] und
- $S_S^+$  dem Untergrundsignal durch Sonnenstreulicht [cts·s<sup>-1</sup>]

Für das hier beschriebene Instrument gilt bei Verwendung der Messzelle mit Einlassrohr (Typ II), dass die Untergrundbeiträge durch Sonnenlicht und das Detektordunkelsignal gegenüber dem Laserstreulicht vernachlässigt werden können.

## 4.2 Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit

Für die technische Auslegung und die Wahl der Betriebsparameter des neuen LIF-Instruments (z.B. Saugvermögen der Pumpe oder Größe der Ansaugdüse) bei OH-Messungen auf dem Flugzeug muss der Einfluss der Flughöhe auf den OH-Nachweis bekannt sein. Zur Abschätzung dieses Einflusses wird der im vorherigen Abschnitt entwickelte Modellansatz herangezogen. Bei Fluganwendungen ändern sich vor allem die äußeren Bedingungen wie Druck, Temperatur und Wasserdampfkonzentration mit der Flughöhe. Abbildung 4.5 zeigt typische Verläufe dieser drei Größen in Abhängigkeit der Höhe im Bereich zwischen 0 km und 18 km nach der US-Standardatmosphäre von 1976 (COESA, 1976), die für alle folgenden Modellrechnungen zur Höhenabhängigkeit genutzt werden.

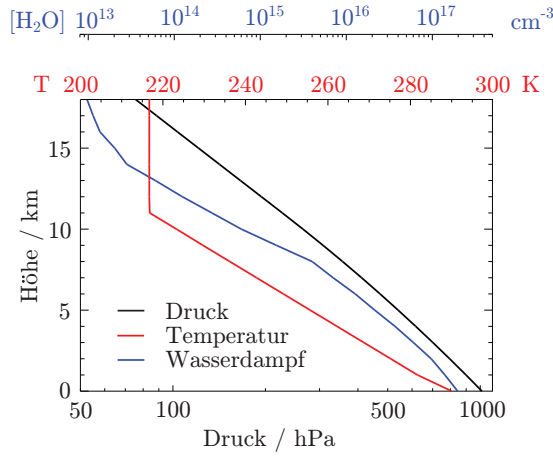


Abbildung 4.5: Typische Verläufe von Druck (schwarz), Temperatur (rot) und Wasserdampfkonzentration (blau) in der Troposphäre zwischen 0 km und 18 km Höhe (nach US-Standardatmosphäre COESA (1976)). Die hier gezeigten Verläufe werden für alle folgenden Modellrechnungen genutzt.

Bei Fluganwendungen ist es nicht vorgesehen, den Zellendruck durch Variation des Saugvermögens der Pumpe konstant zu halten. In großen Flughöhen mit geringem Außendruck müsste die Pumpe gedrosselt werden, um den Druck in der Messzelle aufrecht zu erhalten. Eine Drosselung der Pumpe bedeutet eine Verringerung des Volumenflusses und der Strömungsgeschwindigkeit durch die Messzelle. Wie in Kapitel 5 noch gezeigt wird, sollte jedoch generell ein möglichst großes Saugvermögen genutzt werden, um lasergenerierte Interferenzen zu minimieren. Mit ungedrosselter Pumpe wird sich allerdings der Zellendruck mit dem Außendruck und damit die OH-Nachweisempfindlichkeit ändern.

Bei festem Düsendurchmesser und konstantem Saugvermögen der Pumpe  $S_{\text{Pumpe}}$  ist der Zellendruck  $p_{\text{Zelle}}$  über den Düsenfluss  $q_{\text{Düse}}$  direkt vom Außendruck  $p_a$  und der Außentemperatur  $T_a$  abhängig mit

$$p_{\text{Zelle}} = \left( q_{\text{Düse}} \cdot \frac{T_{\text{Zelle}}}{T_a} + q_{\text{Spülung}} \right) \cdot \frac{1}{S_{\text{Pumpe}}} \quad (4.26)$$

und dem Düsenfluss (siehe z. B. Wutz et al., 1992)

$$q_{\text{Düse}} = 15.7 \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot d_{\text{Düse}}^2 \cdot p_a \cdot \sqrt{\frac{T_a}{293}}. \quad (4.27)$$

Hierin sind

- $T_{\text{Zelle}}$  die Temperatur der Luft in Einlassrohr und Zelle, im Folgenden auch vereinfacht als Zelltemperatur bezeichnet,
- $T_a$  die Außentemperatur,
- $q_{\text{Spülung}}$  der Gesamtspülfluss,
- $\alpha$  der experimentell bestimmte Düsenfaktor ( $\alpha = 1.36$ ) und
- $d_{\text{Düse}}$  der Düsendurchmesser.

Abbildung 4.6 zeigt den nach Gl. (4.26) berechneten Verlauf des Zellendrucks in Abhängigkeit der Flughöhe zwischen 0 – 18 km bei Verwendung einer Düse mit 1.4 mm Durchmesser (schwarze Rauten) und einer Düse mit 0.75 mm Durchmesser (rote Dreiecke) bei konstantem Pumpensaugvermögen von 70 m<sup>3</sup> / h und 0.14 slm Argon Blendenarmspülfluss.

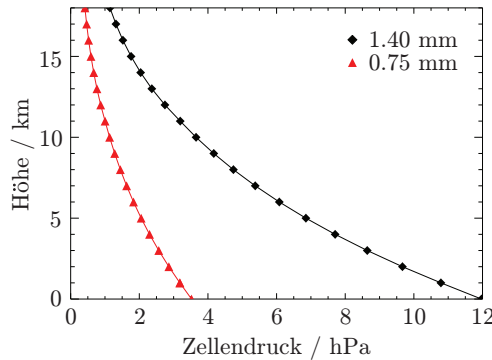


Abbildung 4.6: Höhenabhängigkeit des Zellendrucks nach Gl. (4.26) und Gl. (4.27). Berechnet für eine Düse mit 1.4 mm Durchmesser (schwarze Rauten) und eine Düse mit 0.75 mm Durchmesser (rote Dreiecke). Saugvermögen der Pumpe 70 m<sup>3</sup> / h, Spülfluss 0.14 slm Argon. Da das Saugvermögen konstant gehalten wird, nimmt der Zellendruck mit dem Außendruck ab.

Die Abnahme der Außentemperatur mit zunehmender Höhe wird eine Abnahme der Lufttemperatur in der Messzelle bewirken. Da im Einlassrohr eine Rohrströmung mit Wandkontakt herrscht und das Einlassrohr thermostatisiert wird, wird im Folgenden die vereinfachte Annahme gemacht, dass die Lufttemperatur in der Messzelle unabhängig von der Flughöhe konstant  $T_{\text{Zelle}} = 293 \text{ K}$  beträgt. Mögliche Abweichungen dieser Näherung werden in Abschnitt 4.2.3 diskutiert.

Für den atmosphärischen Wasserdampf wird angenommen, dass sich das Mischungsverhältnis ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bei der Probennahme nicht ändert. Das bedeutet, dass die Wasserdampfkonzentration in der Messzelle  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Zelle}}$  gegeben ist durch

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Zelle}} = \langle \text{H}_2\text{O} \rangle \cdot [\text{M}]_{\text{Zelle}} = \omega \cdot [\text{H}_2\text{O}]_a \quad (4.28)$$

mit  $[M]_{\text{Zelle}}$  der Teilchenzahl in der Zelle, dem Expansionsverhältnis  $\omega$  (Gl. (4.20)) und der Wasserdampfkonzentration in der Außenluft  $[H_2O]_a$ . Wie z.B. in Heßling (1996) beschrieben, kann es im expandierenden Gasstrahl direkt hinter der Einlassdüse durch die starke Abkühlung des Gasstrahls zur Bildung von Wasserclustern kommen. Dadurch würde das Wasserdampfmischungsverhältnis in der Gasphase abnehmen. Durch das lange und thermostatisierte Einlassrohr wird für den hier beschriebenen Messzellentyp II angenommen, dass sich diese Wassercluster bis zum Nachweisvolumen wieder auflösen.

Der Einfluss des Spülgasanteils, der in das Expansionsverhältnis eingeht, ist bei den hier beschriebenen Betrachtungen vernachlässigbar. Bei sehr kleinen Wasserdampfkonzentrationen können Wandabsorption bzw. Desorption die Konzentration in der Messzelle beeinflussen. In diesem niedrigen Konzentrationsbereich ist allerdings der Einfluss des Wasserdampfes auf die OH\*-Lebensdauer generell vernachlässigbar. Gleichung (4.28) ist daher eine zulässige Näherung für die Betrachtungen der OH-Nachweisempfindlichkeit in dieser Arbeit.

Parameter in der Nachweisempfindlichkeit, die direkt oder indirekt von Außendruck, Außentemperatur oder Wasserkonzentration abhängen, sind das Expansionsverhältnis  $\omega$ , die Fluoreszenzausbeute  $\eta_{\text{Fl}}$  und die Einlassrohrtransmission  $\beta$ . Damit kann für die Druck- und Temperaturabhängigkeit geschrieben werden:

$$C_{\text{OH}}(p_a, T_a, \langle H_2O \rangle) \propto \omega(p_a, T_a) \cdot \eta_{\text{Fl}}(p_a, T_a, \langle H_2O \rangle) \cdot \beta(p_a, T_a). \quad (4.29)$$

Im Prinzip zeigt auch die OH-Anregungseffizienz  $\alpha$  (Gl. (4.9)) eine Druckabhängigkeit über die Druckverbreiterung der OH-Linie. Bei den zu erwartenden Zellendrücken kann diese aber völlig vernachlässigt werden (siehe Dorn et al., 1995).

Im Folgenden wird der Einfluss der Flughöhe auf den OH-Nachweis theoretisch abgeschätzt. Dabei werden zunächst die Abhängigkeiten für die einzelnen in Gl. (4.29) angegebenen höhenabhängigen Parameter beschrieben. Anschließend wird die daraus resultierende OH-Nachweisempfindlichkeit dargestellt. Sofern nicht anders angegeben, werden die Rechnungen für ein System mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Parametern und unter Berücksichtigung der in Abbildung 4.5 gezeigten Höhenabhängigkeiten von Druck, Temperatur und Wasserdampfkonzentration durchgeführt.

#### 4.2.1 Theoretische Höhenabhängigkeit des Expansionsverhältnisses und der Fluoreszenzausbeute

Die Änderungen von Außendruck, Zellendruck und Außentemperatur haben direkten Einfluss auf das Expansionsverhältnis  $\omega$ , für das nach Gl. (4.20) gilt:

$$\omega = \frac{p_{\text{Zelle}}}{p_a} \cdot \frac{T_a}{T_{\text{Zelle}}} \cdot x_{\text{Außenluft}}.$$

Ohne Spülfluss  $q_{\text{Spül}}$  ist  $\omega$  nicht vom Außendruck  $p_a$  abhängig, wie durch Einsetzen von Gl. (4.26) und Gl. (4.27) in Gl. (4.20) gezeigt werden kann. Das Expansionsverhältnis zeigt dann nur eine schwache Abhängigkeit von der Außentemperatur gemäß  $\omega \propto \sqrt{T_a}$ . Die Zellentemperatur ist für die folgenden Betrachtungen konstant auf 293 K gesetzt. In den vorgestellten Rechnungen und Messungen ist der Spülfluss mit 0.14 slm über den betrachteten Druckbereich gegenüber dem Düsenfluss vernachlässigbar klein. In 10 km Höhe beträgt der Außenluftanteil (Gl. (4.21)) immer noch etwa 90% am Gesamtgasvolumen. Abbildung 4.7.1 zeigt

#### 4.2. HÖHENABHÄNGIGKEIT DER OH-NACHWEISEMPFINDLICHKEIT

den berechneten Verlauf des Expansionsverhältnisses für die in Tabelle 4.1 angegebenen Parameter. Die Abweichungen vom konstanten Verlauf mit der Höhe werden im Wesentlichen durch die Änderung der Außentemperatur hervorgerufen.

In der Fluoreszenzausbeute macht sich die Höhenänderung vor allem in der Änderung der Stoßdeaktivierung bemerkbar. Abbildung 4.7.2 zeigt die nach Gl. (4.8) berechnete Höhenabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.1 eingeführten Korrekturen zur realen Laserpulsbreite und dem Detektorempfindlichkeitsanstieg. Durch die Druckabnahme mit der Höhe nehmen die Konzentrationen der OH-Stoßpartner  $N_2$  und  $O_2$  exponentiell ab. Hinzu kommt eine schnelle Abnahme der Wasserdampfkonzentration mit der Höhe (siehe Abbildung 4.5). Daraus folgt eine Zunahme der  $OH^*$ -Lebensdauer und damit auch ein Anstieg der Fluoreszenzausbeute mit der Höhe. Je kleiner der Düsendurchmesser ist, desto höher ist die Fluoreszenzausbeute auf einer bestimmten Flughöhe aufgrund des niedrigeren Zellendrucks. Zusätzlich ändert sich auch der Korrekturterm für den Anstieg der Detektorempfindlichkeit  $\eta_{MCP}$  (siehe Gl. (4.5) und Gl. (4.6)). Mit zunehmender  $OH^*$ -Lebensdauer wird der Anteil der Fluoreszenz, der durch den Verstärkungsanstieg des MCP-PMT unterdrückt wird gegenüber dem weiteren Fluoreszenzverlauf immer geringer. Mit zunehmender Flughöhe nähert sich der Korrekturterm  $\eta_{MCP}$  daher immer weiter dem Wert Eins an.

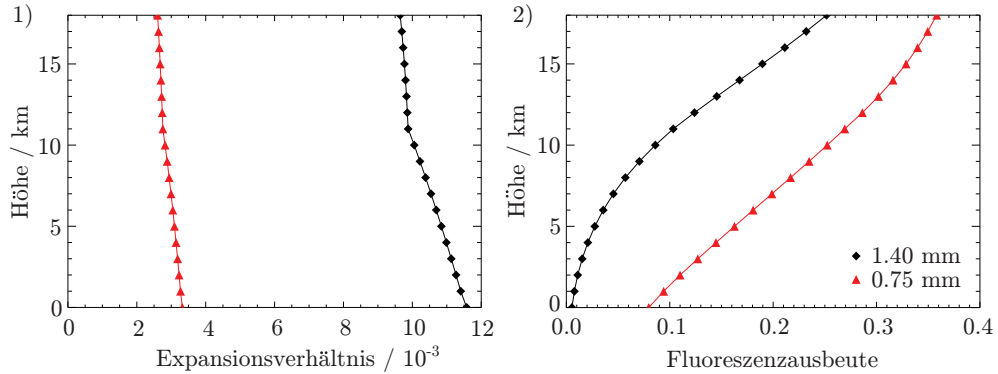


Abbildung 4.7: **1)** Verlauf des Expansionsverhältnisses mit der Flughöhe für die Düsendurchmesser 1.4 mm (schwarze Rauten) und 0.75 mm Durchmesser (rote Dreiecke) berechnet nach Gl. (4.20). Das Expansionsverhältnis zeigt für festen Düsendurchmesser nur eine leichte Abhängigkeit von der Höhe. **2)** Fluoreszenzausbeute berechnet nach Gl. (4.8) mit  $\Delta T_C = 88$  ns und  $T_C = 500$  ns für eine 1.4 mm Düse (schwarze Rauten) und eine 0.75 mm Düse (rote Dreiecke). Die Fluoreszenzausbeute nimmt insbesondere aufgrund der abnehmenden Stoßdeaktivierung mit der Höhe deutlich zu. Bei kleinerem Düsendurchmesser ist die Ausbeute aufgrund des geringeren Zellendrucks insgesamt höher.



### 4.2.2 Theoretische Höhenabhängigkeit der Einlassrohrtransmission

Nach den Gleichungen (4.12) und (4.16) hängt die diffusionslimitierte Einlassrohrtransmission  $\beta$  vom Zellendruck und darüber auch vom Außendruck ab. Aus Gleichung (4.12) folgt mit Gleichung (4.13) unter Vernachlässigung der Düsentransmission

$$\beta = \exp(-k_d \cdot \Delta t_{\text{Rohr}}) \propto \exp\left(-\frac{L_{\text{Rohr}}}{S_{\text{Pumpe}}} \cdot \frac{1}{p_{\text{Zelle}}}\right). \quad (4.30)$$

Der Zellendruck nimmt mit der Flughöhe ab, wodurch die diffusionslimitierten Wandverluste zunehmen. Abbildung 4.8 zeigt den Verlauf der Einlassrohrtransmission mit der Höhe. Wird eine Düse mit 1.4 mm Durchmesser verwendet, ist am Boden ( $p_{\text{Zelle}} = 13 \text{ hPa}$ ) mit etwa 20% Verlust zu rechnen, in 10 km Höhe ( $p_{\text{Zelle}} = 3.6 \text{ hPa}$ ) bereits mit 60%. Wird eine Düse mit 0.75 mm Durchmesser eingesetzt, sind die Verluste aufgrund des geringeren Zellendrucks mit 60% am Boden ( $p_{\text{Zelle}} = 3.6 \text{ hPa}$ ) und etwa 90% in 10 km Höhe ( $p_{\text{Zelle}} = 1.0 \text{ hPa}$ ) deutlich höher.

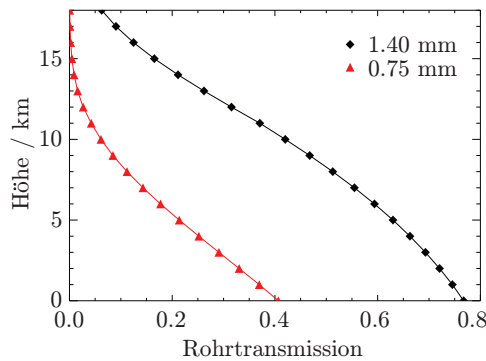


Abbildung 4.8: Höhenabhängigkeit der OH-Einlassrohrtransmission  $\beta$  unter der Annahme rein diffusionsgetriebener Wandverluste. Berechnet nach Gl. (4.12) und (4.16) für eine 1.4 mm Düse (schwarze Rauten) und eine 0.75 mm Düse (rote Dreiecke) bei einem Saugvermögen von  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  und 0.14 slm Argon Blendenarmspülfluss.

### 4.2.3 Theoretische Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit

Abbildung 4.9 zeigt den berechneten Verlauf der OH-Nachweisempfindlichkeit für vier Düsendurchmesser (grün: 0.5 mm, rot: 0.75 mm, schwarz: 1.4 mm und blau: 2.0 mm) in Abhängigkeit der Höhe. Der Verlauf folgt aus den oben gezeigten Höhenabhängigkeiten von Expansionsverhältnis, Fluoreszenzausbeute und Radikalverlusten. Für Düsen ab 0.75 mm Durchmesser steigt die Empfindlichkeit mit der Höhe zunächst an und fällt ab einer gewissen Höhe wieder ab. Bei festem Saugvermögen der Pumpe hängt die Lage des Maximums nur noch vom Düsendurchmesser ab. Bei Verwendung der Düse mit 1.4 mm Durchmesser liegt das Maximum z. B. bei einer Höhe von 12 km. Je kleiner der Düsendurchmesser ist, desto niedriger liegt das Maximum. Bei der Düse mit 0.5 mm Durchmesser liegt die maximale Empfindlichkeit bereits am Boden vor. Dominierender Faktor für den Verlauf der

Nachweisempfindlichkeit mit der Höhe bei festem Düsendurchmesser ist die außendruckbedingte Zellendruckänderung (siehe auch Abb. 4.10). Im Höhenbereich unterhalb des Maximums dominiert die Stoßdeaktivierung bzw. die Fluoreszenzlebensdauer, und damit die Fluoreszenzausbeute, die Empfindlichkeit. In diesem Bereich ist vor allem bei den größeren Düsendurchmessern (2.0 mm und 1.4 mm) der Zellendruck relativ hoch mit  $p_{\text{Zelle}} \geq 8 \text{ hPa}$  zwischen 0–9 km Höhe bei der Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 2.0 \text{ mm}$  und  $p_{\text{Zelle}} \geq 8 \text{ hPa}$  zwischen 0–4 km Höhe bei der Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 1.4 \text{ mm}$ . Mit zunehmender Höhe nimmt der Zellendruck und dadurch auch die Stoßdeaktivierung ab, was zu einem Anstieg der Fluoreszenzausbeute führt (Abb. 4.7.2). Die Einlassrohrtransmission nimmt dagegen mit abnehmendem Zellendruck, und damit mit zunehmender Höhe, ab (Abb. 4.8), was ab einer gewissen Höhe wieder zu einer Abnahme der Empfindlichkeit führt. Das Maximum der Empfindlichkeit wird in der Höhe bzw. bei dem Zellendruck erreicht, bei dem sich beide Effekte gerade kompensieren. Bei der Düse mit einem Durchmesser von 0.5 mm ist der Zellendruck so gering, dass die abnehmende Rohrtransmission mit der Höhe zu einer kontinuierlichen Abnahme der Empfindlichkeit mit der Höhe führt.

Die Lage des Maximums wird durch die Kombination aus Düsendurchmesser und Saugvermögen der Pumpe festgelegt. Vor Flugeinsätzen muss demnach abgeschätzt werden, auf welcher Flughöhe die maximale Empfindlichkeit erreicht werden soll und mit welchen Abweichungen dieses Maximalwertes in welcher Höhe noch gearbeitet werden kann. Aus den in Abbildung 4.9 gezeigten Höhenabhängigkeiten wird zudem die Notwendigkeit der Kalibrierung im Flug deutlich, mit der die Variation der Empfindlichkeit mit der Höhe überprüft werden kann.

Am Boden ist Abb. 4.9 eine Variation der Nachweisempfindlichkeit mit dem Düsendurchmesser zu entnehmen. Ähnlich wie bei der Höhenvariation mit festem Düsendurchmesser, steigt die Empfindlichkeit mit zunehmendem Düsendurchmesser zunächst an und fällt dann wieder ab. Auf diesen Aspekt wird in den Abschnitten 4.3 und 4.4.1 näher eingegangen.

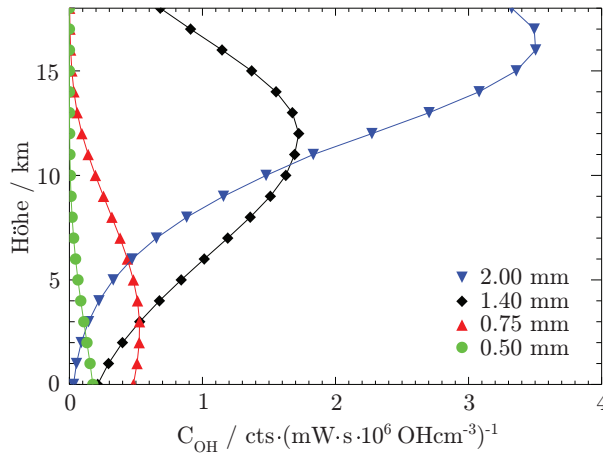


Abbildung 4.9: Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit, berechnet nach Gleichung (4.1) für die Düsendurchmesser 2.0 mm (blau), 1.4 mm (schwarz), 0.75 mm (rot) und 0.5 mm (grün). Die Wahl des Düsendurchmessers und des Saugvermögens der Pumpe legen eine maximale Empfindlichkeit auf einer bestimmten Flughöhe bzw. bei einem bestimmten Zellendruck fest.

### Einfluss von Temperatur und Wasserdampf auf die Höhenabhängigkeit der Empfindlichkeit

Wie oben bereits angesprochen, wird der Verlauf der Nachweisempfindlichkeit mit der Flughöhe im Wesentlichen durch die Änderung des Zellendrucks im Zuge der Außendruckänderung hervorgerufen. Um den Einfluss der Außentemperatur und der Wasserkonzentration auf die Höhenabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit abzuschätzen, werden die Empfindlichkeitsverläufe für Düsen mit 1.4 mm und 0.75 mm Durchmesser einmal mit konstanter Außentemperatur  $T_a = 293$  K und einmal mit konstanter Wasserdampfkonzentration in der Außenluft von  $[H_2O] = 0 \text{ cm}^{-3}$  über den Höhenbereich von 0-18 km berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 zu sehen.

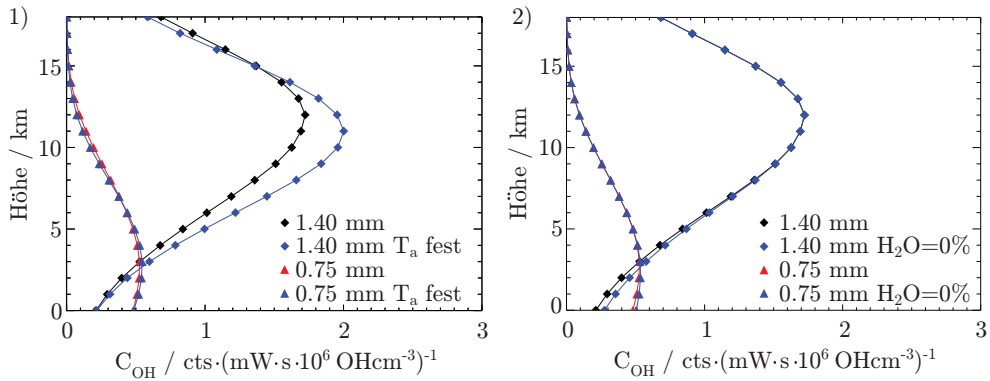


Abbildung 4.10: Auswirkungen von Außentemperatur- und Wasserdampfänderungen auf die berechnete Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit. **1)** OH-Nachweisempfindlichkeit unter Berücksichtigung der variablen Außentemperatur (nach Abb. 4.5) für Düsen mit  $d_{\text{Düse}} = 1.4$  mm (schwarz) und  $d_{\text{Düse}} = 0.75$  mm (rot) und mit konstanter Außentemperatur von  $T_a = 293$  K über den kompletten Höhenbereich (blaue Kurven, Rauten: 1.4 mm Düse, Dreiecke: 0.75 mm Düse). **2)** OH-Nachweisempfindlichkeit unter Berücksichtigung der Wasserdampfkonzentrationsabnahme (nach Abb. 4.5) und mit konstanter Wasserdampfkonzentration von  $[H_2O]_a = 0 \text{ cm}^{-3}$  über den kompletten Höhenbereich. Die Abweichungen sind in beiden Fällen klein gegenüber den druckbedingten Änderungen.

Die konstante Außentemperatur (Abb. 4.10.1) bewirkt eine Erhöhung der Empfindlichkeit bei der größeren Düse mit zunehmender Höhe (etwa 15% bei  $h = 12$  km). Der Hauptgrund dafür ist das Expansionsverhältnis  $\omega$ . Die in Abb. 4.7.1 zu sehende, leichte Abnahme des Expansionsverhältnisses mit der Höhe wird im Wesentlichen durch die Temperaturänderung der Außenluft hervorgerufen. Der Einfluss des Spülflusses macht sich im hier gerechneten Beispiel mit  $q_{\text{Spül}} = 0.14 \text{ slm}$  gegenüber dem Düsenfluss kaum bemerkbar. Bei konstanter Außentemperatur ist das Expansionsverhältnis in der Höhe daher günstiger als bei variabler Außentemperatur. Klar zu sehen ist allerdings auch, dass der Temperatureffekt nur einen geringen Einfluss auf den Gesamtverlauf der Empfindlichkeit hat. Für den Fall, dass die Feuchtigkeit über den kompletten Höhenbereich auf Null gesetzt wird, ist die Änderung in der Höhenabhängigkeit insgesamt deutlich geringer. Am Boden beträgt die Abweichung für die 1.4 mm Düse etwa 20% zwischen  $\langle H_2O \rangle \approx 0.8\%$  und  $\langle H_2O \rangle = 0\%$ .

#### 4.2. HÖHENABHÄNGIGKEIT DER OH-NACHWEISEMPFINDLICHKEIT

Die beiden Testläufe zeigen, dass die Hauptänderung der Nachweisempfindlichkeit tatsächlich durch die außendruckbedingte Zellendruckänderung mit der Höhe hervorgerufen wird. Außentemperatur und Wasserdampfkonzentration haben nur einen kleinen Einfluss auf die Höhenabhängigkeit. Dieser Punkt ist insbesondere für die folgenden Charakterisierungsmessungen wichtig (siehe Abschn. 4.3 und 4.4).

Wie im Zusammenhang mit Gl. (4.26) beschrieben, wird bei allen Rechnungen die Temperatur der Luft in der Messzelle  $T_{\text{Zelle}}$  konstant auf 293 K gehalten. Aufgrund der Höhenänderung kann sich die Lufttemperatur in der Zelle allerdings ändern, wenn die Thermostatisierung des Einlassrohres nicht ausreicht, um die Lufttemperatur zu stabilisieren. Die Parameter in der Nachweisempfindlichkeit, die von der Temperatur des Gases in der Messzelle abhängen, sind die Fluoreszenzausbeute, die Anregungseffizienz, die Einlassrohrtransmission und das Expansionsverhältnis, so dass gilt

$$C_{\text{OH}}(T_{\text{Zelle}}) \propto (\eta_{\text{Fl}} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \omega)_{T_{\text{Zelle}}} . \quad (4.31)$$

Um die Auswirkungen einer Änderung der Gastemperatur in der Messzelle abschätzen zu können, wird folgendes Verhältnis berechnet

$$\chi_{d_{\text{Düse}}} = \frac{C_{\text{OH}}(T_{\text{Zelle}} = 293 \text{ K})}{C_{\text{OH}}(T_{\text{Zelle}} = 273 \text{ K})} . \quad (4.32)$$

Dabei wird als Grenzfall unterstellt, dass die Thermostatisierung die Temperatur der Luft in der Messzelle nur noch auf 273 K halten kann. Für Düsen mit  $d_{\text{Düse}} = 1.4 \text{ mm}$  und  $d_{\text{Düse}} = 0.75 \text{ mm}$  Durchmesser folgen die in Tabelle 4.4 angegebenen Verhältnisse für 0 km und 10 km Flughöhe. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ist auch dieser Temperatureffekt gegenüber den zellendruckbedingten Änderungen gering.

Tabelle 4.4: Einfluss der Gastemperatur in der Messzelle auf die OH-Nachweisempfindlichkeit für den in Gl. (4.32) angegebenen Grenzfall und für die Verwendung von Düsen mit 1.4 mm und 0.75 mm Durchmesser in 0 km und 10 km Flughöhe.

Flughöhe	0 km	10 km
$\chi_{1.40}$	0.95	0.95
$\chi_{0.75}$	0.94	0.83

### 4.3 Simulation höhenabhängiger Druckänderungen bei Messungen am Boden

Eine experimentelle Charakterisierung der neuen Messzellenkonfiguration für HALO (Typ II) für die Bedingungen über den gesamten Höhenbereich der Troposphäre erfordert Kalibrierungsmessungen bei Außendrücken in Bereich 100–1013 hPa und bei Temperaturen zwischen 200 K und Raumtemperatur. Im Prinzip könnten solche Messungen auf HALO-Testflügen mittels Kalibrierungen im Flug (siehe Abschn. 3.3.2 und 6.3) erfolgen. Alternativ könnte eine thermostatisierte Unterdruckkammer am Boden genutzt werden. Beide Möglichkeiten standen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Die Modellbetrachtungen im vorangegangenen Abschnitt zeigen, dass der Einfluss der Außentemperatur auf die Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit gegenüber dem Einfluss des Außendrucks klein ist. Der aus den Rechnungen abgeschätzte Fehler bei einer Vernachlässigung der Temperaturänderung liegt bei 20–25%. Die Hauptänderung der Nachweisempfindlichkeit mit der Flughöhe (Abb. 4.9) ist durch die Änderung des Außendrucks zu erwarten. Wie bereits beschrieben, führt eine Änderung des Außendrucks zu einer Änderung des Massenflusses durch die Düse (Gl. (4.27)). Als Folge ändert sich der Zellendruck mit dem Außendruck. Bei sonst konstanten Betriebsbedingungen kann eine solche Variation des Massenflusses bzw. des Zellendrucks auch durch die Variation des Düsendurchmessers bei konstantem Außendruck (Bodendruck  $p_a = 1013$  hPa) simuliert werden. Mit Düsendurchmessern zwischen 0.34 mm und 1 mm lassen sich bei einem Saugvermögen von  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  Zellendrucke zwischen 0.4 hPa und 7.6 hPa erzeugen.

Unter den prinzipiell druckabhängigen Parametern  $\alpha$ ,  $\eta_{\text{Fl}}$ ,  $\beta$  und  $\omega$  in der Beschreibung der OH-Nachweisempfindlichkeit (Gl. (4.1)) ist die OH-Anregungseffizienz  $\alpha$  davon unabhängig, ob sich der Zellendruck aufgrund einer Höhenänderung oder einer entsprechenden Düsenvariation ändert. Für die Fluoreszenzausbeute  $\eta_{\text{Fl}}$  gilt dies auch, solange bei der Variation des Zellendrucks durch die Änderung des Düsendurchmessers auch das Wasserdampfmissungsverhältnis entsprechend der zellendruckäquivalenten Höhenänderung angepasst wird. Wird die Düsenvariation am Boden bei konstanter Wasserdampfkonzentration der Außenluft durchgeführt, ergibt sich ein Unterschied in der Fluoreszenzausbeute gegenüber der Zellendruckvariation durch Höhenänderung. Bei einem Wasserdampfmissungsverhältnis von  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle \approx 1.1\%$  beträgt diese Abweichung in Übereinstimmung mit den oben angeführten Bemerkungen zum Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf den Verlauf der Nachweisempfindlichkeit mit der Höhe maximal 10–20% im Druckbereich von  $p_{\text{Zelle}} = 0.4 - 7.6$  hPa.

Für die Einlassrohrtransmission ist eine gewisse Abhängigkeit von der Art der Zellendruckänderung zu erwarten, da sich bei Variation des Düsendurchmessers die Düsentransmission  $\beta_D$  ändern kann. Zudem können sich Wandverluste, die direkt hinter der Düsenöffnung beim Übergang des freien Gasstrahls in eine Rohrströmung auftreten, ändern. Die anschließenden diffusionslimitierten Wandverluste sollten nicht davon abhängig sein, ob die Zellendruckänderung durch Höhen- oder Düsenvariation hervorgerufen wird. Da diese Wandverluste wie oben beschrieben die Einlassrohrtransmission dominieren, wird im folgenden vereinfachend angenommen, dass die Einlassrohrtransmission  $\beta$  (Gl. (4.12)) für beide Variationsarten identisch ist.

Ein großer aber genau quantifizierbarer Unterschied bezüglich der beiden Variationsar-

#### 4.3. SIMULATION HÖHENABHÄNGIGER DRUCKÄNDERUNGEN BEI MESSUNGEN AM BODEN

ten ergibt sich für das Expansionsverhältnis  $\omega$  durch den konstanten Außendruck bei der Düsenvariation am Boden. Abbildung 4.11.1 zeigt den Vergleich der Zellendruckabhängigkeit des Expansionsverhältnisses bei der Höhenvariation  $\omega_{\text{Höhenvariation}}$ , berechnet für eine Düse mit 1.4 mm Durchmesser (schwarze Rauten) und bei Variation des Düsendurchmessers  $\omega_{\text{Düsenvariation}}$ , berechnet für konstanten Außendruck und mit konstantem Saugvermögen der Pumpe (rote Dreiecke). Der Quotient  $Q$  der beiden Expansionsverhältnisse

$$Q = \frac{\omega_{\text{Höhenvariation}}}{\omega_{\text{Düsenvariation}}} \quad (4.33)$$

variiert in diesem Beispiel zwischen  $Q = 1.5$  bei  $p_{\text{Zelle}} = 7.6 \text{ hPa}$  bis  $Q = 12$  bei  $p_{\text{Zelle}} = 0.9 \text{ hPa}$  (Abb. 4.11.2).

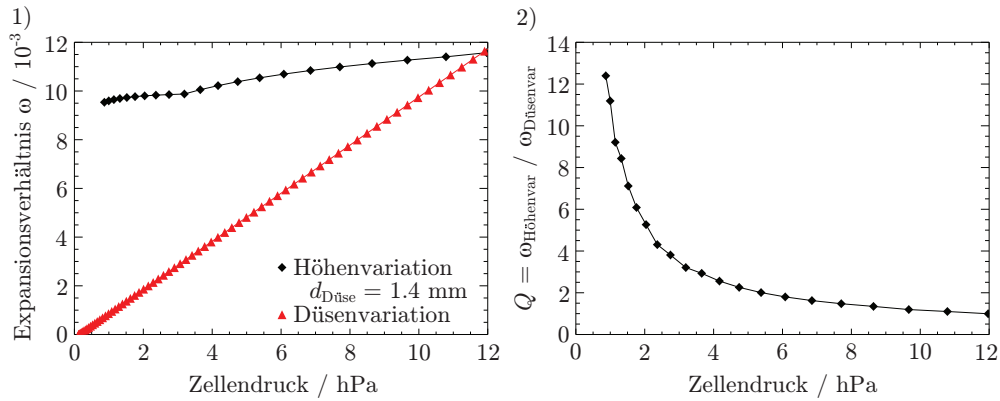


Abbildung 4.11: **1)** Verlauf des Expansionsverhältnisses bei Zellendruckänderung hervorgerufen durch Höhenvariation berechnet für eine Düse mit 1.4 mm Durchmesser (schwarze Rauten) bzw. Variation des Düsendurchmessers bei festem Außendruck und konstantem Saugvermögen der Pumpe (rote Dreiecke). Durch den konstanten Außendruck bei der Düsenvariation ändert sich das Expansionsverhältnis im Gegensatz zur Höhenvariation stark mit dem Zellendruck. **2)** Zellendruckabhängigkeit des Verhältnis  $Q$  der Expansionsverhältnisse bei Höhen- und Düsenvariation nach Gl. (4.33).

Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf der OH-Nachweisempfindlichkeit unter Variation des Zellendrucks durch Höhen- bzw. Düsenvariation. Die Höhenvariation (schwarze Rauten) wurde, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, für eine Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 1.4 \text{ mm}$  berechnet. Die Düsenvariation (rote Dreiecke) wurde mit konstantem Außendruck (1013 hPa), konstantem Wasserdampf-mischungsverhältnis (1.1%) und konstantem Saugvermögen der Pumpe ( $70 \text{ m}^3 / \text{h}$ ) berechnet.

Der relative Verlauf der OH-Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit des Zellendrucks zeigt für beide Variationsmethoden einen ähnlichen Verlauf. Beide Kurven steigen zunächst mit zunehmendem Zellendruck an, durchlaufen ein Maximum und fallen anschließend zu noch höherem Zellendruck wieder ab. Die Nachweisempfindlichkeit bei der Düsenvariation zeigt dabei allerdings einen deutlich langsameren Anstieg mit zunehmendem Zellendruck als die für die Höhenänderung berechnete Kurve und erreicht das Maximum erst bei etwas

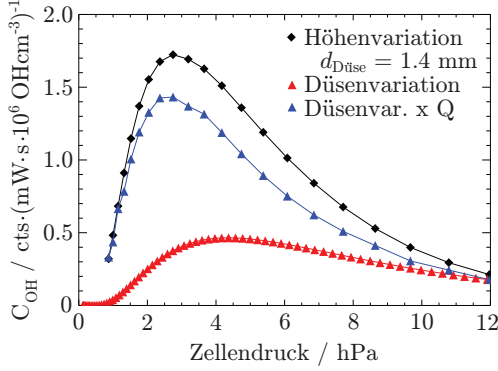


Abbildung 4.12: Zellendruckabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit bei Variation der Höhe (schwarze Rauten, berechnet für  $d_{\text{Düse}} = 1.4 \text{ mm}$ ) und bei Variation des Düsendurchmessers (rote Dreiecke). Die Kurven unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch den Quotienten  $Q$  (Gl. (4.33)). Die blaue Kurve zeigt den für die Düsenvariation berechneten Verlauf skaliert mit  $Q$ . Weitere Erläuterungen siehe Text.

höherem Zellendruck. Beim Verlauf der Empfindlichkeit für die Zellendruckänderung durch Höhenvariation sind zudem die Absolutwerte deutlich größer als beim Verlauf der mittels Düsenvariation berechnet wird. Erst bei sehr hohem Zellendruck ( $p_{\text{Zelle}} \geq 12 \text{ hPa}$ ) nähern sich beide Kurven wieder einander an. Der Unterschied zwischen den Kurven wird im Wesentlichen durch den Faktor  $Q$  bestimmt, der aus dem Unterschied in den Expansionsverhältnissen der beiden Variationsmöglichkeiten resultiert. Der für die Düsenvariation berechnete Empfindlichkeitsverlauf kann mit Hilfe des Faktors  $Q$  in die bei Flughöhenänderung zu erwartende Empfindlichkeit umgerechnet werden. Die blaue Kurve in Abbildung 4.12 zeigt den entsprechend skalierten Verlauf. Die noch vorhandene Abweichung zur schwarzen Kurve resultiert aus den oben beschriebenen Näherungen zum Einfluss der Lufttemperatur und der Wasserdampfkonzentration in der Zelle und beträgt maximal 25%.

Der Einfluss der Zellendruckänderung durch Flughöhenänderung kann also durch Messungen am Boden mittels Variation des Düsendurchmessers in guter Näherung simuliert werden, wenn die Änderung des Expansionsverhältnisses berücksichtigt wird. Diese Methode der Zellendruckvariation mittels Variation des Düsendurchmessers wird im folgenden Abschnitt experimentell angewendet.

#### 4.4 Experimentelle Charakterisierung der OH-Nachweisempfindlichkeit

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die Nachweisempfindlichkeit  $C_{\text{OH}}$  von vielen Parametern abhängt, die sich zudem bei Flugeinsätzen mit der Flughöhe ändern können. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt, kann die Nachweisempfindlichkeit zwar berechnet werden, allerdings nur mit einer großen Unsicherheit. Um die Einsatzfähigkeit des neuen Instruments zu untersuchen, müssen die Berechnungen daher experimentell überprüft werden. Dazu werden die Abhängigkeiten von Instrumentenparametern wie Laserleistung und Puls wiederhol frequenz sowie von den höhenabhängigen Parametern Zellendruck und Wasserdampfkonzentration untersucht. Die Messungen werden an der HALO-OH-Messzelle unter Verwendung der zur Kalibrierung eingesetzten Radikalquelle (siehe Abschnitt 2.2.6) durch-

geführt, mit der OH-Radikale in der Größenordnung von  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  erzeugt werden.

#### 4.4.1 Abhängigkeit vom Zellendruck

Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, zeigt die OH-Nachweisempfindlichkeit eine starke Abhängigkeit vom Zellendruck. Nach Abschnitt 4.3 kann die bei einer Fluganwendung hervorgerufene Zellendruckänderung aufgrund der Flughöhe bei Messungen am Boden durch eine Variation des Düsendurchmessers simuliert werden. Für die Charakterisierungsmessungen wurden vier verschiedene Düsendurchmesser gewählt. Alle Messungen wurden mit einer Pumpe mit einem Saugvermögen von  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$  und mit einem Spülfluss von  $q_{\text{Spül}} = 0.14 \text{ slm}$  durchgeführt. Tabelle 4.5 zeigt die verwendeten Düsendurchmesser und die daraus resultierenden Zellendrücke.

Tabelle 4.5: Verwendete Düsendurchmesser und resultierender Zellendruck bei konstantem Saugvermögen der Pumpe von  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  und mit  $0.14 \text{ slm}$  Spülfluss

Düsendurchmesser / mm	Zellendruck / hPa
1.00	7.6
0.75	3.6
0.60	2.2
0.34	0.4

Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe mit 1.1% absoluter Feuchte, etwa 45 mW UV-Leistung, 8.5 kHz Pulswiederholfrequenz und einer Gesamtmesszeit pro Datenpunkt von 45 s (davon 25 s on-Resonanz). Aufgetragen sind die Nachweisempfindlichkeit  $C_{\text{OH}}$  (a), das Untergrundsignal (b) und die resultierende  $2\sigma$ -OH-Nachweisgrenze (NWG) (c) gegen den Zellendruck.

Die gemessene OH-Nachweisempfindlichkeit zeigt im Druckbereich von  $p_{\text{Zelle}} = 2 - 8 \text{ hPa}$  nur eine geringe Abhängigkeit vom Zellendruck mit einem Maximum bei 3.6 hPa Zellendruck. Der niedrige Messwert bei 0.4 hPa deutet auf eine starke Druckabhängigkeit im Bereich von  $p_{\text{Zelle}} = 0 - 2 \text{ hPa}$  hin.

Die durchgezogene blaue Linie in Abb. 4.13 entspricht dem nach Gl. (4.1) berechneten Verlauf der Nachweisempfindlichkeit für die durchgeführte Düsenvariation, normiert auf das Maximum des gemessenen Verlaufs. Die normierte Modellkurve zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie die Messpunkte, allerdings liegt das Maximum bei etwas höherem Zellendruck von ca. 4 hPa. Im Druckbereich unterhalb von  $p_{\text{Zelle}} = 3 \text{ hPa}$  fällt die berechnete Nachweisempfindlichkeit zudem deutlich schneller ab als die gemessene. Der Verlauf der berechneten Nachweisempfindlichkeit wird unterhalb des Maximums mit abnehmendem Zellendruck sehr stark durch die Reduktion der Einlassrohrtransmission (Gl. (4.12)) und zusätzlich durch die Abnahme der OH-Teilchenzahldichte aufgrund des abnehmenden Expansionsverhältnisses (Abb. 4.11.1) dominiert. Mit zunehmendem Zellendruck nehmen die Einlassrohrtransmission und die Teilchenzahldichte zu, letztere führt aber auch zu einer Erhöhung der Stoßdeaktivierung



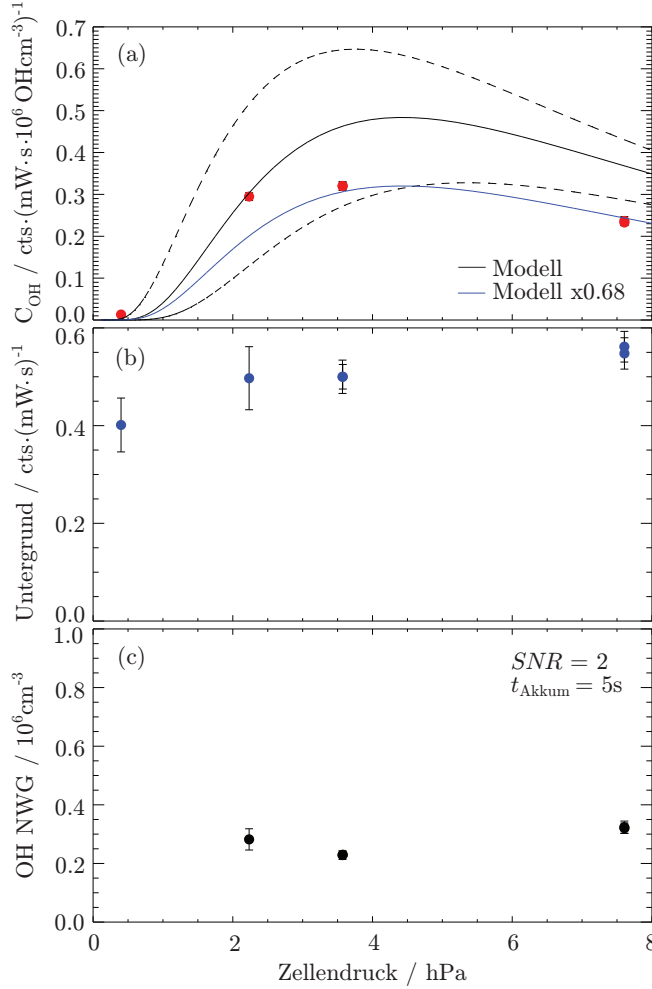


Abbildung 4.13: Zellen-druckabhängigkeit von OH-Nachweisempfindlichkeit  $C_{OH}$  (a), Untergrundsignal (b) und OH-Nachweisgrenze (NWG). Die durchgezogene blaue Kurve zeigt den nach Abschnitt 4.2 und 4.3 erwarteten, theoretischen Verlauf normiert auf die Messung. Im Druckbereich oberhalb von 3 hPa gibt es eine gute relative Übereinstimmung zwischen Messung und Modell. Die schwarzen Kurven zeigen den unnormierten Verlauf inklusive des durch die Rohrtransmission dominierten Unsicherheitsbereichs. Das Untergrundsignal zeigt eine geringe Abnahme mit abnehmendem Zellendruck, der Verlauf der NWG wird im wesentlichen durch die Empfindlichkeit bestimmt. Der Datenpunkt der Nachweisgrenze bei 0.4 hPa liegt aufgrund der sehr niedrigen Empfindlichkeit bei  $5 \cdot 10^6 cm^{-3}$ . Die Fehlerbalken geben den statistischen  $1\sigma$ -Fehlerbereich an und sind meist kleiner als die Datenpunkte.

und damit zu einer Abnahme der Fluoreszenzausbeute. Neben der Zunahme der Stoßdeaktivierung hat im Druckbereich oberhalb des Maximums auch die Korrektur bezüglich des endlichen Anstiegs der Detektorempfindlichkeit  $\eta_{MCP}$  (Gl. (4.6)) einen merklichen Einfluss auf die Fluoreszenzausbeute, da  $\eta_{MCP}$  exponentiell mit dem Zellendruck abfällt. Die Abnahme der Fluoreszenzausbeute wird aber zum Großteil durch die zunehmende Rohrtransmission kompensiert, so dass die Abnahme der Nachweisempfindlichkeit im Druckbereich oberhalb von 4 hPa nur gering ausfällt. Das Maximum wird bei dem Zellendruck erreicht, bei dem sich der Anstieg der Einlassrohrtransmission und die Abnahme der Fluoreszenzausbeute kompensieren. Der Unterschied im Verlauf der Modellkurve zum Verlauf der gemessenen Nachweis-

empfindlichkeit bei Zellendrücken unterhalb von 3 hPa deutet auf eine Überschätzung der Einlassrohrverluste in diesem Bereich hin. Ein möglicher Grund dafür wäre, dass in diesem Druckbereich die Näherung der diffusionslimitierten Wandverluste nicht mehr gültig ist.

Die schwarze durchgezogene Kurve in Abbildung 4.13 zeigt den unnormierten Verlauf der berechneten Empfindlichkeit. Bei 3.6 hPa, wo die gemessene Empfindlichkeit in etwa ihr Maximum von  $C_{\text{OH}} = 0.32 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  erreicht, beträgt die berechnete Empfindlichkeit  $0.47 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$ . Dieser Unterschied liegt innerhalb der Unsicherheiten für die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit (siehe Tabelle 4.3). Die unterbrochenen Kurven in Abbildung 4.13 zeigen den Unsicherheitsbereich in der Berechnung der Nachweisempfindlichkeit aufgrund der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Ungenauigkeit in der Bestimmung des Ratenkoeffizienten für die diffusionslimitierten Wandverluste. Abgesehen vom Messpunkt bei 7.6 hPa liegen alle Datenpunkte innerhalb dieses Fehlerbereichs.

Für die Absolutwerte der gemessenen Empfindlichkeit gilt zu beachten, dass diese am Boden bei großen Expansionsverhältnissen ( $\omega = 0.3 \cdot 10^{-3}$  bis  $7 \cdot 10^{-3}$  bei 0.4 – 7.6 hPa Zellendruck) gemessen wurden. Bei einem Flugeinsatz nimmt beim gleichen Zellendruck das Expansionsverhältnis und damit auch die Nachweisempfindlichkeit um den Faktor  $Q$  zu (Gl. (4.33)). Das bedeutet, dass für Flugeinsätze mit deutlich höheren Nachweisempfindlichkeiten gerechnet werden kann (siehe Kap. 6).

Der Vergleich zwischen Messung und Modell zeigt nochmals, wie wichtig eine Kalibrierung des Instruments ist, da eine sichere Berechnung der Nachweisempfindlichkeit nicht möglich ist.

Das Untergrundsignal (siehe Abb. 4.13 (b)) zeigt eine leicht zunehmende Tendenz mit dem Zellendruck, insgesamt aber keine starke Abhängigkeit. Dies deutet darauf hin, dass der Hauptanteil des Untergrundsignals im vermessenen Druckbereich durch Laserstreulicht von Oberflächen (z. B. Ein- und Austrittsfenster der Blendenarme) und nicht von Luftmolekülen stammt. Die Nachweisgrenze (siehe Gl. (4.24)) wird im Wesentlichen von der Änderung der Empfindlichkeit dominiert. Im Bereich zwischen 2 hPa und 8 hPa zeigt sie nur eine geringe Variation und liegt im Minimum bei etwa  $(0.23 \pm 0.01) \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3}$ . Der Wert der NWG bei 0.4 hPa Zellendruck liegt bei etwa  $5 \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3}$  und kommt durch die sehr niedrige Nachweisempfindlichkeit bei diesem Druck zustande.

#### 4.4.2 Abhängigkeit vom Wasserdampf-mischungsverhältnis

Um die Wasserdampfabhängigkeit des OH-Nachweises zu untersuchen, wurde die Kalibrierung des OH-Messkanals unter Variation der absoluten Luftfeuchte durchgeführt. Der Wasserdampfgehalt im Kalibriergas wurde mit einem Taupunkthygrometer (Vaisala DMP501) gemessen. Abbildung 4.14 zeigt den relativen Verlauf der Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit des Wassermischungsverhältnisses für eine Messreihe bei einem Zellendruck von 7.6 hPa (Düsendurchmesser 1 mm), 8.5 kHz Pulswiederholfrequenz des Lasers und 15 – 30 mW UV-Leistung. Das Wassermischungsverhältnis wurde zwischen 0.1% und 1.6% variiert. Zu sehen ist eine lineare Abnahme der Nachweisempfindlichkeit mit zunehmendem Wassermischungsverhältnis. Die unterbrochene, schwarze Linie entspricht einer fehlergewich-

#### 4. CHARAKTERISIERUNG DES OH-MESSKANALS

teten linearen Regression der Datenpunkte mit

$$C'_{\text{OH}} = (1.00 \pm 0.01) - (0.23 \pm 0.01) \cdot \frac{\langle \text{H}_2\text{O} \rangle}{\%}. \quad (4.34)$$

Die Güte der Regression beträgt  $r^2 = 0.93$

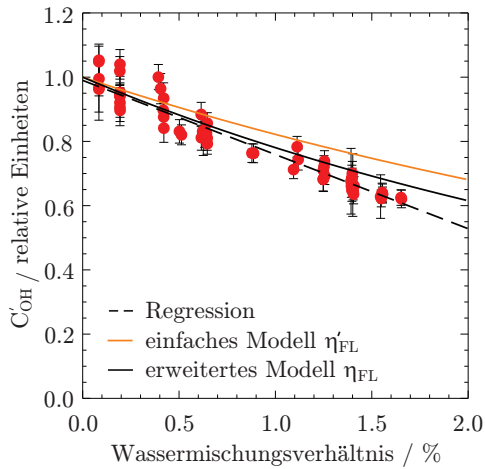


Abbildung 4.14: Relative Abhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit vom Wasserdampf-mischungsverhältnis in der Messluft. Gemessen bei 7.6 hPa Zellendruck ( $d_{\text{Düse}} = 1 \text{ mm}$ ), 15-30 mW Laserleistung und einer PWF von 8.5 kHz. Die durchgezogene, schwarze Linie entspricht der Modellrechnung mit  $\eta_{\text{FL}}$  nach Gl. (4.8), die orange Linie entspricht der vereinfachten Rechnung mit  $\eta'_{\text{FL}}$  nach Gl. (2.13). Die unterbrochene schwarze Gerade ist eine lineare Regression der Datenpunkte. Messdaten und Modellverläufe sind auf Eins normiert, die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an.

Die orange Gerade in Abb. 4.14 entspricht dem berechneten Modellverlauf der Nachweisempfindlichkeit nach Gl. (4.1) mit der vereinfachten Fluoreszenzausbeute  $\eta'_{\text{FL}}$  nach Gl. (2.13). Die schwarze Gerade ist mit den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Erweiterungen bezüglich Laserpulsbreite und Detektorempfindlichkeit mit  $\eta_{\text{FL}}$  nach Gleichung (4.8) berechnet. Ohne die Erweiterung des Modells zeigt der berechnete Verlauf (orange Gerade) eine deutlich flachere Abnahme der OH-Nachweisempfindlichkeit mit dem Wassermischungsverhältnis. Das erweiterte Modell gibt den Verlauf dagegen besser wieder. Der Grund für den Unterschied der Modellbeschreibungen liegt im detektorspezifischen Anstieg der Photonennachweisempfindlichkeit. Mit zunehmender Feuchte nimmt die OH\*-Fluoreszenzlebensdauer ab. Wird das Einschaltverhalten des Detektors nicht berücksichtigt, wird die dadurch bedingte, stärkere Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Fluoreszenzlebensdauer unterschätzt (Gl. (4.5) und (4.6)) und der Modellverlauf zeigt eine zu geringe Abnahme der Empfindlichkeit mit der Feuchte.

Der Vergleich der beiden Modellansätze mit der Messung zeigt, dass bei großer Variabilität der Wasserdampfkonzentration, wie sie z. B. bei Fluganwendungen vorliegt, der detektorspezifische Anstieg der Photonennachweisempfindlichkeit bei der Berechnung der OH-Nachweisempfindlichkeit berücksichtigt werden muss. Auf die Messung der OH-Konzentration hat der Effekt dann einen Einfluss, wenn keine feuchteabhängige Kalibrierung durchgeführt wird und die Empfindlichkeit rechnerisch auf verschiedene Feuchten übertragen werden muss.

#### 4.4.3 Abhängigkeit von Laserleistung und Pulswiederholfrequenz

Insbesondere für die Ozon-Wasser-Interferenz sind Laserleistung und Pulswiederholfrequenz von Bedeutung, wie in Kapitel 5 erläutert wird. Um den Einfluss auf die Interferenz richtig einschätzen zu können, muss zunächst untersucht werden, ob sich die Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit von Laserleistung und Pulsfrequenz ändert. Zur Variation der Leistung wurde eine Kombination aus  $\lambda/2$ -Platte und Glan-Thompson Prisma genutzt, die hinter dem Farbstofflaser in den Strahlengang eingebracht wurde. Mit ihr lässt sich die UV-Leistung über eine Drehung der Polarisationssebene des Lichts und der anschließenden polarisationsabhängigen Strahlausbreitung im Glan-Thompson Prisma, durch die der ordentliche Strahl seitlich abgelenkt wird, stufenlos variieren. Eine Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von der Leistung oder der Pulsfrequenz könnte durch folgende Effekte zustande kommen:

- Sättigung des OH-Übergangs: Das OH-Fluoreszenzsignal steigt im Normalfall linear mit der Laserleistung an, da die Besetzungszahl des unteren Niveaus  $N''$  viel größer ist, als die Besetzungszahl  $N'$  des Niveaus in das angeregt wird. Für den Fall, dass  $N''$  vergleichbar mit  $N'$  wird, wäre der OH-Übergang gesättigt und eine weitere Erhöhung der Laserleistung würde nicht mehr zu einer linearen Erhöhung des Messsignals mit der Leistung führen. Bei den hier eingesetzten Laserleistungsdichten ist dieser Fall allerdings sehr unwahrscheinlich.
- Sättigung der Photokathode: Die Photokathode könnte durch sehr starkes Laserstreulicht gesättigt werden, so dass nachfolgende Fluoreszenzphotonen nicht detektiert werden können.
- Zählverluste: In der Zählerelektronik könnte es bei sehr hohen Photonenzahlen zu Zählverlusten kommen. Bei den zu erwartenden Zählraten beim hier beschriebenen Instrument kann dieser Punkt allerdings ausgeschlossen werden.

Wie in Abbildung 4.15 (a) zu sehen ist, zeigt die gemessene Nachweisempfindlichkeit keine Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Daten streuen im Rahmen ihrer Fehler um einen Mittelwert von  $\overline{C}_{\text{OH}} = (0.30 \pm 0.01) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$ . Die oben genannten Effekte spielen daher beim hier beschriebenen Instrument keine Rolle. Auch das Untergrundsignal (b) ist unabhängig von der Laserleistung und streut innerhalb der Fehlergrenzen um  $(0.50 \pm 0.01) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}$ . Die Nachweisgrenze (c) steigt mit abnehmender Leistung an. Nach Gleichung (4.24) wird ein Anstieg proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{P_L}}$  mit abnehmender Leistung erwartet. Die eingezeichnete blaue Kurve entspricht dem theoretischen Verlauf und zeigt eine sehr gute relative Übereinstimmung mit den Messwerten.

In Abbildung 4.16 sind Nachweisempfindlichkeit, Untergrundsignal und Nachweisgrenze in Abhängigkeit der Pulswiederholfrequenz (PWF) aufgetragen. Für diese Abhängigkeit wurde bei drei Pulsraten mit konstanter Pulsenergie von  $5.6 \mu\text{J}$  gemessen. Der Zellendruck betrug  $3.6 \text{ hPa}$ , das Wasserdampf-mischungsverhältnis  $1.4\%$  und die Akkumulationszeit  $5 \text{ s}$ . Die Nachweisempfindlichkeit zeigt keine Variation mit der PWF, der fehlergewichtete Mittelwert beträgt  $(0.27 \pm 0.1) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  ( $1\sigma$ -Fehlerbereich). Wie bei der Leistungsabhängigkeit wird auch hier keine Abhängigkeit erwartet, solange keine Sättigungseffekte oder Zählverluste auftreten. Das Untergrundsignal zeigt eine abnehmende Tendenz mit abnehmender PWF, allerdings mit einem großen Einzelfehler auf dem Messpunkt bei niedriger

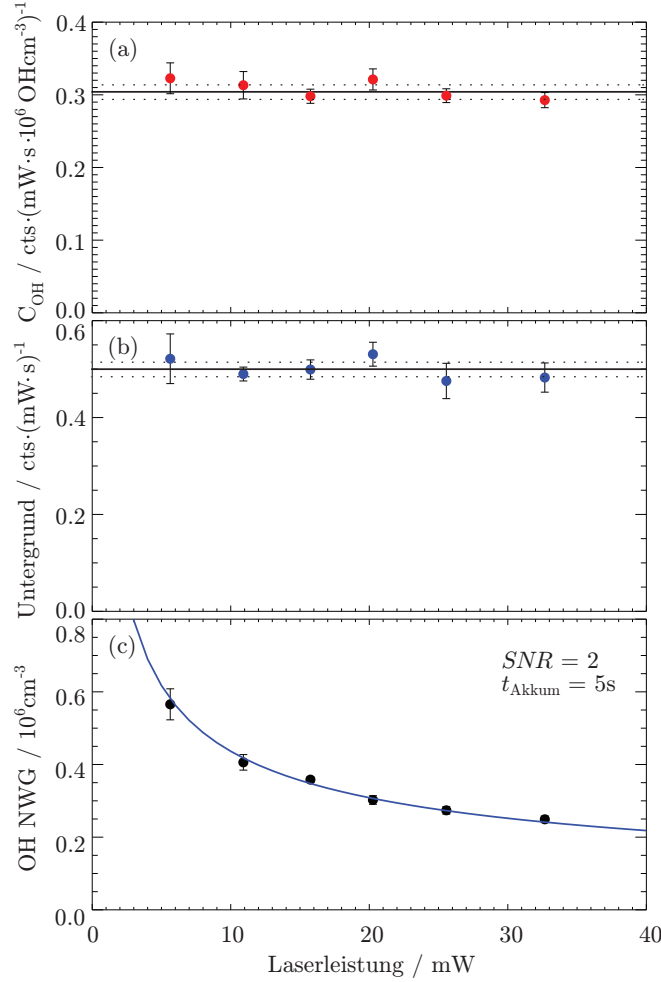


Abbildung 4.15: Leistungsabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit  $C_{\text{OH}}$  (a), des Untergrundsignals (b) und der OH-Nachweisgrenze mit  $SNR=2$  (c). Gemessen bei 3.6 hPa Zellendruck (0.75 mm Düse), 8.5 kHz *PUF*, Wasserdampfmischungsverhältnis 1.35% und 5 s Akkumulationszeit. Die Fehlerbalken geben den statistischen  $1\sigma$ -Fehlerbereich an. Die schwarzen Geraden in (a) und (b) zeigen den gewichteten Mittelwert inklusive  $1\sigma$ -Fehlerbereich (unterbrochene Linien) an. Die blaue Kurve in (c) entspricht dem erwarteten Verlauf der Nachweisgrenze proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{P_L}}$ .

*PUF*. Eine lineare Anpassung an die Daten liefert eine statistisch nicht signifikante Steigung von  $m = (1 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1} / \text{kHz}$  mit einer Güte von  $r^2 = 0.10$ . Wie bei der Leistungsabhängigkeit ist auch hier keine Variation des Untergrundsignals zu erwarten. Die Nachweisgrenze steigt mit abnehmender *PUF*, da die Laserleistung bei konstanter Pulsenergie mit der Pulswiederholfrequenz abnimmt. Der Verlauf der NWG ist daher ähnlich dem in Abbildung 4.15 gezeigten Verlauf bei Variation der Laserleistung. Die durchgezogene blaue Kurve in (c) entspricht einer Abhängigkeit proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{P_L}}$  in guter Übereinstimmung mit der Messung.

#### 4.4. EXPERIMENTELLE CHARAKTERISIERUNG DER OH-NACHWEISEMPFINDLICHKEIT

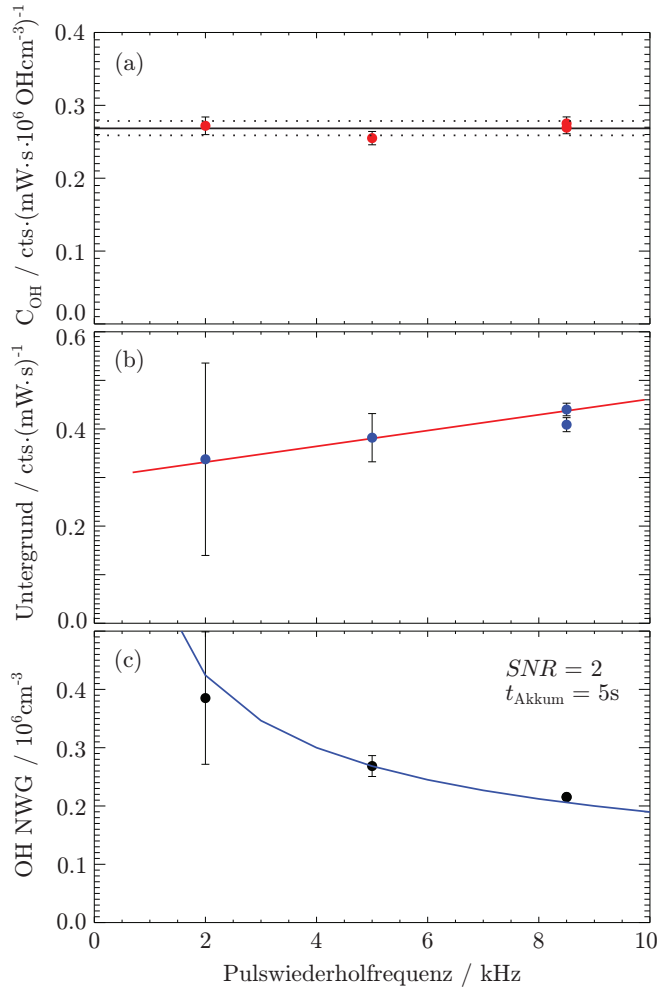


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit  $C_{OH}$  (a), des Untergrundsignals (b) und der OH-Nachweisgrenze mit  $SNR=2$  (c) von der Pulswiederholfrequenz bei konstanter Pulsenergie von  $5.6 \mu\text{J}$ . Gemessen bei 3.6 hPa Zellendruck (0.75 mm Düse), Wasserdampfmischungsverhältnis 1.4% und 5 s Akkumulationszeit. Die Fehlerbalken geben den statistischen  $1\sigma$ -Fehler an. Die schwarze Gerade in (a) zeigt den Mittelwert der Empfindlichkeit inklusive  $1\sigma$ -Fehlerbereich an. Die rote Gerade in (b) ist eine lineare Anpassung an die Daten. Die blaue Kurve in (c) entspricht der erwarteten Abhängigkeit der NWG proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{P_L}}$ .



## 5

# Ozon-Wasser-Interferenz

Im folgenden Kapitel wird ein Modell zur Quantifizierung der Ozon-Wasser-Interferenz beim hier beschriebenen Instrument entwickelt (Abschn. 5.1), mit dessen Hilfe die erwartete Höhenabhängigkeit der Interferenz bestimmt werden kann (Abschn. 5.2). Anschließend werden Charakterisierungsmessungen zur experimentellen Untersuchung der beim neuen Instrument auftretenden Ozon-Wasser-Interferenz gezeigt und mit dem Modell verglichen (Abschn. 5.3).

## 5.1 Modell zur Beschreibung der Ozon-Wasser-Interferenz

Bei OH-Messungen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz kommt es zur Bildung von OH-Radikalen in der Messzelle durch den Laser, die anschließend ein Signal erzeugen können, dass sich dem eigentlichen Messsignal der Außenluftprobe überlagert (vgl. Abschnitt 2.2). Wird eine Außenluftprobe in der LIF-Messzelle mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm beleuchtet, wird in der Luft vorhandenes Ozon unter Bildung von  $O(^1D)$ -Atomen photolysiert ((R2.2)). Für die Bildung gilt

$$\left( \frac{d[O(^1D)]}{dt} \right)_{\text{Prod}} = \sigma_{O_3} \cdot \Phi_{O(^1D)} \cdot I_L \cdot [O_3]. \quad (5.1)$$

Darin sind

- $\sigma_{O_3}$  der Absorptionsquerschnitt von Ozon bei 308 nm [ $\text{cm}^2$ ],
- $\Phi_{O(^1D)}$  die Quantenausbeute für die Bildung von  $O(^1D)$  [dimensionslos],
- $I_L$  die Photonenstromdichte des Laserstrahls [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] und
- $[O_3]$  die Ozonkonzentration in der Messzelle [ $\text{cm}^{-3}$ ].

Unter der vereinfachten Annahme eines Laserpulses, der im Vergleich zur  $O(^1D)$ -Lebensdauer zeitlich sehr kurz ist und unter der Annahme, dass nur sehr wenig Ozon photolysiert wird

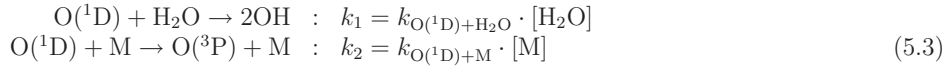


( $[\text{O}_3] = \text{konstant}$ ), gilt für die vom Laser erzeugte  $\text{O}(^1\text{D})$ -Konzentration  $[\text{O}(^1\text{D})]_0$  nach der Gesamtzeitdauer des Laserpulses  $t_L$

$$[\text{O}(^1\text{D})]_0 = \sigma_{\text{O}_3} \cdot \Phi_{\text{O}(^1\text{D})} \cdot [\text{O}_3] \cdot \int_0^{t_L} I_L dt, \quad (5.2)$$

Das Integral ist die Laserenergiedichte  $E_L$  [Photonen  $\text{cm}^{-2}$ ] des Laserstrahls.

Die entstandenen  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome können durch Stöße mit  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  in den Grundzustand übergehen und anschließend wieder Ozon bilden ((R2.3), (R2.4)) oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  in der Probenluft zu  $\text{OH}$  reagieren ((R2.5)). Für die Reaktionskonstanten pseudo erster Ordnung der beiden Fälle gilt



mit  $\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2$ . Am Ende des Laserpulses hat sich bei einem Zellendruck von 3.6 hPa,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$ ,  $\langle \text{O}_3 \rangle = 30$  ppb, 30 mW UV-Leistung eine  $\text{O}(^1\text{D})$ -Konzentration von

$$[\text{O}(^1\text{D})]_0 \approx 3.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \quad (5.4)$$

aufgebaut, die deutlich kleiner ist als die Ozonkonzentration in der Zelle. Damit ist die Bedingung  $[\text{O}_3] = \text{konstant}$  erfüllt. Für die Berechnung wurden die in Tabelle 5.1 angegebenen Parameter genutzt.

Für den zeitlichen Abfall der pro Laserpuls gebildeten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Konzentration gilt

$$[\text{O}(^1\text{D})](t) = [\text{O}(^1\text{D})]_0 \cdot \exp(-k_{\text{O}(^1\text{D})} \cdot t), \quad (5.5)$$

mit der reziproken  $\text{O}(^1\text{D})$ -Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau_{\text{O}(^1\text{D})}} = k_{\text{O}(^1\text{D})} = k_1 + k_2. \quad (5.6)$$

Bei 3.6 hPa Zellendruck und 1.1% absoluter Feuchte beträgt die  $\text{O}(^1\text{D})$ -Lebensdauer  $\tau_{\text{O}(^1\text{D})}$  etwa 330 ns und ist damit deutlich länger als die Pulslänge  $t_L \approx 100$  ns. Damit ist auch die zweite Annahme für Gl. (5.2) erfüllt.

Für den zeitlichen Verlauf der  $\text{OH}$ -Konzentration  $[\text{OH}]_P$ , die aus den pro Laserpuls generierten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atomen erzeugt wird, folgt aus dem Verzweungsverhältnis der  $\text{O}(^1\text{D})$ -Stoßdeaktivierung zur  $\text{O}(^1\text{D})$ -Wasserreaktion und der Abnahme der  $\text{O}(^1\text{D})$ -Konzentration

$$[\text{OH}]_P(t) = [\text{O}(^1\text{D})]_0 \cdot \frac{2k_1}{k_{\text{O}(^1\text{D})} - k_{\text{OH}}} \cdot [\exp(-k_{\text{OH}} \cdot t) - \exp(-k_{\text{O}(^1\text{D})} \cdot t)]. \quad (5.7)$$

Darin ist  $k_{\text{OH}}$  die reziproke Lebensdauer der  $\text{OH}$ -Radikale im Nachweisvolumen, die durch das Ausspülen der Luft dominiert wird. Chemische Reaktionen spielen bei der kurzen Aufenthaltzeit der Luft im Nachweisvolumen und dem niedrigen Druck in der Zelle keine Rolle. Für die Ausspülzeit der Luft aus dem Nachweisvolumen  $t_{\text{NWV}}$  gilt mit dem Laserstrahldurchmesser  $d_L$ , dem Saugvermögen der Pumpe  $S_{\text{Pumpe}}$  und dem Strömungsquerschnitt  $A$  folgt

$$t_{\text{NWV}} = \frac{d_L}{v_{\text{Gas}}} = \frac{d_L \cdot A}{S_{\text{Pumpe}}}. \quad (5.8)$$

Nach der Zeit  $t_{\text{NWV}}$  ist das Luftpaket aus dem Nachweisvolumen komplett ausgespült und damit ist auch die vom Laser erzeugte OH-Konzentration auf Null abgefallen. Für die OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen bzw. die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{OH}}$  gilt daher in Anlehnung an eine Verlustreaktion 1. Ordnung:

$$k_{\text{OH}} \approx \left( \frac{t_{\text{NWV}}}{3} \right)^{-1} \text{ bis } \left( \frac{t_{\text{NWV}}}{2} \right)^{-1}. \quad (5.9)$$

Das heißt, dass die OH-Radikalkonzentration nach 2-3 Lebensdauern auf Null abgefallen ist und diese Zeit gerade der Ausspülzeit  $t_{\text{NWV}}$  entspricht. Da über die genauen Strömungsbedingungen keine Informationen vorliegen, kann nicht exakt bestimmt werden, wie groß  $t_{\text{NWV}}$  tatsächlich ist. Damit ist die Lebensdauer der OH-Radikale im Nachweisvolumen die größte Unsicherheit im hier beschriebenen Modell. Gleichung (5.9) sollte aber eine gute Näherung darstellen.

Nach etwa drei  $\text{O}(^1\text{D})$ -Lebensdauern sind alle  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome abgereagert. Unter Vernachlässigung des OH-Verlustes in dieser Zeit (die OH-Lebensdauer ist viel länger als die der  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome, wie weiter unten erläutert wird), folgt für die pro Laserpuls maximal erzeugte OH-Konzentration aus der in Gl. (5.4) angegebenen pro Puls erzeugten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Konzentration bei 30 ppb Ozon, 1.1% Wasser, 30 mW UV-Laserleistung und eine Pulswiederholfrequenz von 8.5 kHz

$$[\text{OH}]_{\text{P0}} = 0.43 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}. \quad (5.10)$$

Im Fall einer Messung am Boden mit  $p_a = 1013 \text{ hPa}$  entspricht diese OH-Konzentration bei einem Expansionsverhältnis von  $\omega = 0.0036$  und einer angenommenen Rohrtransmission von  $\beta = 1$  einer äquivalenten OH-Außenluftkonzentration von  $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Ist die Rohrtransmission kleiner als Eins, ist die äquivalente OH-Konzentration um den Faktor  $1/\beta$  erhöht.

Das im Laserstrahl gebildete OH führt erst dann zu einer Interferenz, wenn es vom Laser angeregt und nachgewiesen wird. Die mittlere OH-Konzentration  $[\overline{\text{OH}}]_{\text{P}}$ , die während eines Laserpulses generiert und durch den gleichen Puls nachgewiesen wird, kann nach Heßling (1996) bei Annahme eines rechteckigen Laserpulses abgeschätzt werden zu

$$[\overline{\text{OH}}]_{\text{P}} = \frac{1}{3} \cdot k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}(^1\text{D})] (\Delta t_{\text{L}}) \cdot \Delta t_{\text{L}} \quad (5.11)$$

Für die oben angegebenen Bedingungen ergibt sich daraus ein Wert von  $[\overline{\text{OH}}]_{\text{P}} = 8 \text{ cm}^{-3}$  in der Messzelle bzw. eine äquivalente Außenluftkonzentration von  $1600 \text{ cm}^{-3}$ . Dieser Interferenzbeitrag kann gegenüber den zu erwartenden und mit dem Instrument nachweisbaren Außenluft-OH-Konzentrationen im Bereich von  $10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$  komplett vernachlässigt werden.

Die Interferenz wird allerdings erhöht, wenn die von einem Laserpuls erzeugten OH-Radikale durch einen oder mehrere nachfolgende Pulse zur Fluoreszenz angeregt werden. Dies ist der Fall, wenn die Luft im Nachweisvolumen zwischen zwei Laserpulsen nicht vollständig ausgetauscht wird, bzw. wenn die nach Gl. (5.9) abgeschätzte OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen in der Größenordnung des Zeitabstands zwischen zwei Laserpulsen  $\Delta t_{\text{P}}$  liegt. Der Pulsabstand ist gegeben mit

$$\Delta t_{\text{P}} = 1/PWF. \quad (5.12)$$

## 5. OZON-WASSER-INTERFERENZ

Tabelle 5.1: Parameter zur Abschätzung der erwarteten Ozon-Wasser-Interferenz auf Basis der in Tabelle 4.1 angegebenen Instrumentendaten.

Parameter	Wert	Quelle
$\sigma_{\text{O}_3}(308 \text{ nm})$	$13.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	Molina und Molina (1986)
$\Phi_{\text{O}(^1\text{D})}$	0.79	Sander et al. (2006)
$k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{N}_2}$	$3.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Atkinson et al. (2004)
$k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{O}_2}$	$4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Atkinson et al. (2004)
$k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}$	$2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Finlayson-Pitts und Jr. (2000)
$[\text{O}_3]$	$2.67 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	berechnet für 30 ppb bei 293 K und 3.6 hPa
$[\text{H}_2\text{O}]$	$8.34 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	für 1.0% abs. Feuchte bei 293 K und 3.6 hPa
$E_{\text{L}}$	$1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	berechnet für $P_{\text{L}} = 30 \text{ mW}$ bei 308 nm, $d_{\text{L}} = 8 \text{ mm}$ , $PWF = 8.5 \text{ kHz}$

Die Zahl der Pulse  $n_{\text{P}}$ , die innerhalb dieser Zeit ein Luftpaket bestrahlen können, beträgt in erster Näherung

$$n_{\text{P}} = PWF \cdot t_{\text{NWV}} = PWF \cdot \frac{d_{\text{L}} \cdot A}{S_{\text{Pumpe}}} . \quad (5.13)$$

Die Abschätzung der Beschusszahl kann aber nur als grober Richtwert angesehen werden, da sie das Ausspülen des Luftvolumens vernachlässigt. Sie gilt daher nur, wenn der Pulsabstand deutlich kürzer als die Austauschzeit ist.

In den bisherigen LIF-Instrumenten wird durch den schnellen Gasstrahl in der Messzelle sichergestellt, dass die Luft im Nachweisvolumen auch bei hoher Pulswiederholfrequenz des Lasers zwischen zwei Pulsen vollständig ausgetauscht wird. Bei Bodenmessungen wurden bislang die Messzellen des Typs I (Abb. 4.1) verwendet, in denen der Strömungsquerschnitt  $A$  des Gasstrahls im Nachweisvolumen ca. 1 cm (Heßling, 1996) beträgt. Mit  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3 / \text{h}$ ,  $A = 0.79 \text{ cm}^2$  und  $d_{\text{L}} = 0.8 \text{ cm}$  folgt für diesen Zellentyp eine Aufenthaltszeit von  $t_{\text{NWV}} = 33 \mu\text{s}$ . Bei einer Pulswiederholfrequenz von 8.5 kHz beträgt der Abstand zwischen zwei Pulsen  $118 \mu\text{s}$ . In dieser Zeit wird das gesamte pro Laserpuls erzeugte  $\text{O}(^1\text{D})$  nach Gl. (5.7) zu OH konvertiert. Die Zeit ist allerdings mit der etwa siebenfachen OH-Lebensdauer (Gl. (5.9)) auch lang genug, um die gebildeten OH-Radikale komplett auszutauschen, bevor der nächste Laserpuls das Nachweisvolumen erreicht (siehe Abb. 5.1.1). Somit kann die verhältnismäßig hohe Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{P0}}$  in diesem System nicht nachgewiesen werden.

Durch das lange Einlassrohr bei der HALO-Messzelle (Typ II, Abb. 4.1) ist die Luftströmung deutlich langsamer. Nach Gl. (5.8) erhöht sich die Aufenthaltszeit im Nachweisvolumen bei einem Rohrströmungsdurchmesser von 3.9 cm auf  $t_{\text{NWV}} = 500 \mu\text{s}$ . Für die nach Gl. (5.9) abgeschätzte OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen folgt daraus ein Wert von  $\tau_{\text{OH}} \approx 170 - 250 \mu\text{s}$ . Bei einer Pulswiederholfrequenz von 8.5 kHz beträgt der Pulsabstand dagegen  $\Delta t_{\text{P}} \approx 120 \mu\text{s}$  und ist damit kürzer als die OH-Lebensdauer und deutlich kürzer als die Austauschzeit

der Luft im Nachweisvolumen. Mit der Näherung der Beschusszahl nach Gl. (5.13) würde das Luftpaket daher von etwa 4 Pulsen beleuchtet werden. Abbildung 5.1.2 zeigt schematisch, wie der Mehrfachbeschuss abläuft. Jeder Puls erzeugt eine OH-Konzentration (farblich markiert), die mit der Zeit gemäß Gl. (5.7) abfällt. Der dritte Laserpuls kann zum Zeitpunkt  $t_3$  in diesem Beispiel den blauen und roten Anteil der von den vorhergehenden Pulsen erzeugten OH-Konzentration nachweisen, der vierte zum Zeitpunkt  $t_4$  den blauen und orangen Anteil. Die Anteile sind gleich groß, so dass sich eine konstante nachweisbare OH-Konzentration in der Messzelle ergibt. Mit dem Pulsabstand  $\Delta t_P$  folgt für die gesamte OH-Konzentration, die vom Laser in Abhängigkeit der Pulswiederholfrequenz und der Austauschzeit in der Zelle erzeugt und nachgewiesen wird mit Gl. (5.7)

$$[\text{OH}]_L = \sum_{i=1}^{\infty} [\text{OH}]_P(t + i \cdot \Delta t_P). \quad (5.14)$$

wobei die Summe für  $i \gg n_P$  keinen signifikanten Beitrag mehr zur Gesamtkonzentration leistet. Im Gegensatz zu Gleichung (5.13) berücksichtigt Gleichung (5.14) das zeitliche Abklingen der vom Laser erzeugten OH-Konzentration durch das Ausspülen des Luftpakets aus dem Nachweisvolumen.

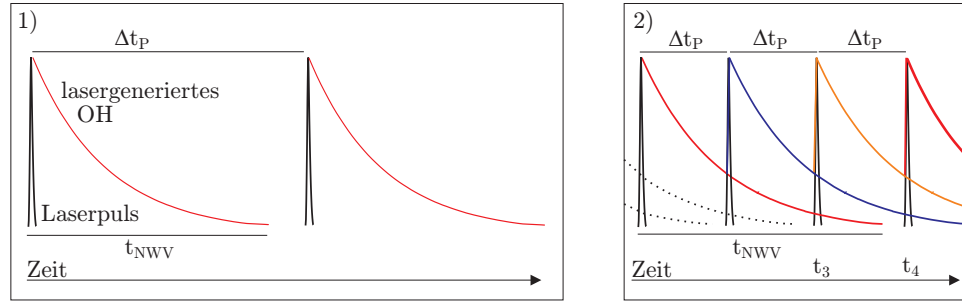


Abbildung 5.1: Vereinfachte schematische Darstellung zur Modellierung der Interferenz-OH-Erzeugung. **1) Einzelner Beschuss:** Der erste Laserpuls erzeugt eine OH-Konzentration, die nach der Zeit  $t_{NWV}$  ausgespült ist. Die Zeit zwischen zwei Pulsen  $\Delta t_P$  ist deutlich größer als die Ausspülzeit  $t_{NWV}$  und damit ein vielfaches länger als die OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen. Die OH-Konzentration (rote Kurve) ist vor Eintreffen des nächsten Pulses daher auf Null abgefallen, so dass der zweite Puls keine lasergenerierten OH-Radikale nachweisen kann. **2) Mehrfachbeschuss** Die Zeit  $\Delta t_P$  ist deutlich kürzer als die Ausspülzeit  $\Delta t_{NWV}$ . Innerhalb der dreifachen OH-Lebensdauer treffen mehrere Pulse das gleiche Gasvolumen. Jeder Puls weist einen Anteil OH-Radikale nach und erzeugt selbst wieder neue Radikale. Der dritte Puls weist demnach z. B. den roten und blauen Anteil der Radikalkonzentration nach.

Die in der Messzelle vorliegende und vom Laser nachweisbare Konzentration  $[\text{OH}]_L$  kann mit dem Expansionsverhältnis  $\omega$  und der Rohrtransmission  $\beta$  in eine äquivalente Außenluftkonzentration von

$$[\text{OH}]_{\text{Int}} = \frac{[\text{OH}]_L}{\omega \cdot \beta} \quad (5.15)$$

umgerechnet werden, die im Folgenden als Interferenz-OH-Konzentration bezeichnet wird. Ist diese Interferenz-OH-Konzentration ähnlich groß wie die zu vermessende OH-Konzentration in der Außenluft, wird die Messung stark durch die Interferenz beeinträchtigt. Die Interferenz-OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}$  ist ein direktes Maß für die Stärke bzw. den Einfluss der Interferenz auf eine Außenluft-OH-Messung.

Nach Gleichung (5.8) ist die Lebensdauer des OH im Nachweisvolumen proportional zum Laserstrahldurchmesser und Strömungsquerschnitt und antiproportional zum Saugvermögen der Pumpe. Um die OH-Lebensdauer und damit auch die Beschusszahl  $n_P$  so klein wie möglich zu halten, ist daher eine Pumpe mit möglichst großem Saugvermögen nötig. Eine Reduktion des Laserstrahlquerschnitts ist zwar möglich aber nicht zielführend, da dadurch die Laserenergiedichte (Gl. (5.2)) und somit auch die pro Laserpuls erzeugte OH-Konzentration in der Messzelle  $[\text{OH}]_P$  (Gl. (5.14)) ansteigt. Eine Reduktion der Pulsfrequenz führt zu einer Erhöhung der Zeit  $\Delta t_P$  zwischen zwei Pulsen und damit zu einer Verringerung der nachweisbaren OH-Konzentration  $[\text{OH}]_L$  (Gl. (5.14)). Sie führt aber bei konstanter Laserpulsenergie zu einer Abnahme der Laserleistung und somit zu einer Abnahme der allgemeinen OH-Nachweisgrenze aufgrund des Signalverlustes bei niedriger Laserleistung (siehe Gl. (4.24)). Eine Verringerung des Strömungsquerschnitts wäre zwar auch möglich, im Hinblick auf die dadurch erhöhten Radikalverluste im Einlassrohr aber auch nicht zielführend.

Im Folgenden wird die Ozon-Wasser-Interferenz bezüglich ihrer Höhenabhängigkeit in der Atmosphäre (Abschn. 5.2) und bezüglich instrumenteller Parameter (Abschn. 5.3) untersucht. Daraus werden Betriebsparameter abgeleitet, die eine möglichst gute OH-Nachweisempfindlichkeit bei kleinstmöglicher Interferenz gewährleisten (Kapitel 6).

## 5.2 Höhenabhängigkeit der Ozon-Wasser-Interferenz

Die Höhenabhängigkeit der vom Laser erzeugten und nachweisbaren OH-Konzentration  $[\text{OH}]_L$  (Gl. (5.14)) ist bei festen Instrumentenparametern wie Laserleistung, Pulsfrequenz, Düsendurchmesser und Saugvermögen über die pro Puls erzeugte OH-Konzentration  $[\text{OH}]_P$  nur noch von der  $\text{N}_2$ -,  $\text{O}_2$ -, Ozon- und Wasserdampfkonzentration in der Probenluft abhängig. Die Ozonkonzentration bestimmt, wie viele  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome vom Laser erzeugt werden (Gl. (5.2)). Die Wasserdampfkonzentration sowie  $\text{N}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentration bestimmen, wie viel OH aus dem erzeugten  $\text{O}(^1\text{D})$  gebildet werden kann (Gl. (5.7)). Daher folgt

$$[\text{OH}]_P(\text{Höhe}) \propto ([\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}_3])_{\text{Höhe}} \quad (5.16)$$

Abbildung 5.2.1 zeigt typische Verläufe der Ozon- und Wasserdampfkonzentration in der Außenluft mit der Höhe zwischen 0 km und 18 km (U.S. Standard Atmosphäre (COESA, 1976)). Die Wasserdampfkonzentration nimmt aufgrund sinkender Temperaturen stark ab, was zu einer generellen Abnahme der Interferenzstärke führen sollte. Die Ozonkonzentration bleibt zunächst konstant, fällt zwischen 2 – 5 km Höhe leicht ab und steigt unterhalb dann kontinuierlich an. Die Kombination beider Verläufe, in Abbildung 5.2 als schwarze Kurve dargestellt, gibt das Potential für die Produktion von lasergeneriertem OH (Gl. (5.16)) in der Messzelle vor.

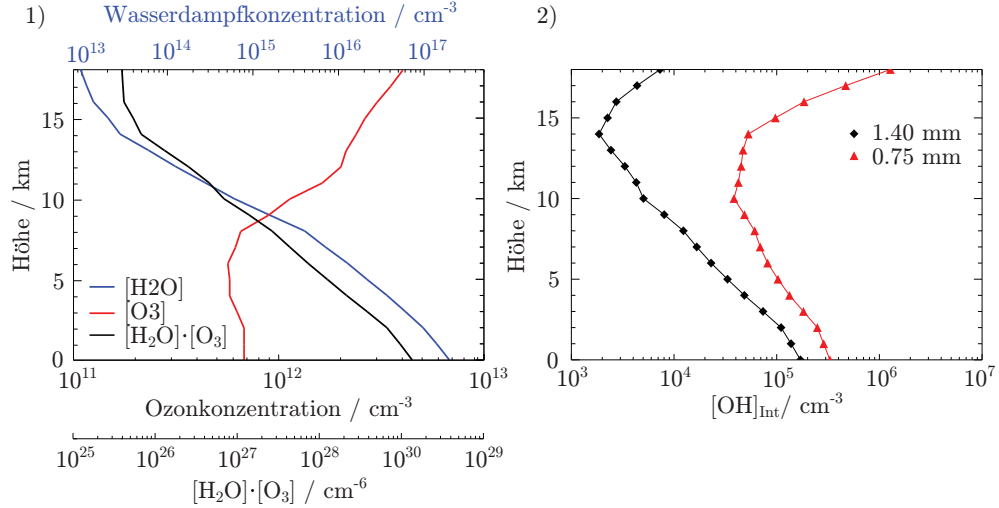


Abbildung 5.2: Höhenabhängigkeit der Ozon-Wasser-Interferenz. **1)** Änderung der Ozon- und Wasserdampfkonzentration in der Außenluft mit der Höhe (COESA, 1976) sowie der Verlauf des Produkts beider Größen. **2)** Abschätzung der lasergenerierten Interferenz-OH-Konzentration  $[OH]_{Int}$  nach Gl. (5.15) bei  $PWF = 8.5 \text{ kHz}$ ,  $P_L = 30 \text{ mW}$  und  $S_{Pumpe} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $n_P \approx 4$ ) für eine 1.4 mm Düse (schwarze Rauten) und eine 0.75 mm Düse (rote Dreiecke) in Abhängigkeit der Höhe.

Für den tatsächlichen Einfluss der Interferenz auf die Außenluft-OH-Messung ist relevant, wie viele lasergenerierte OH-Radikale nachgewiesen werden können und wie sich diese in der Messzelle vorliegende, nachweisbare OH-Konzentration  $[OH]_L$  (Gl. (5.14)) zur Außenluft-OH-Konzentration verhält. Ein direkter Vergleich ist mit Hilfe der Interferenz-OH-Konzentration  $[OH]_{Int}$  nach Gl. (5.15) möglich, in die neben der OH-Konzentration  $[OH]_L$  auch die höhenabhängige Rohrtransmission  $\beta$  sowie das höhenabhängige Expansionsverhältnis  $\omega$  (siehe Abschn. 4.2.3) eingehen.

Abbildung 5.2.2 zeigt die aus den in Abbildung 5.2.1 gezeigten Verläufen resultierende Interferenz-OH-Konzentration nach Gleichung (5.15). Die Berechnung wurde für zwei Düsen mit  $d_{Düse} = 1.4 \text{ mm}$  (schwarze Rauten) und  $d_{Düse} = 0.75 \text{ mm}$  (rote Dreiecke) mit einer UV-Laserleistung von 30 mW,  $S_{Pumpe} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$  und einer Pulsfrequenz von 8.5 kHz durchgeführt. Für die OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen wurde  $\tau_{OH} = t_{NWV}/2$  angesetzt (siehe Gl. (5.9)), die Beschusszahl beträgt dann in etwa  $n_P \approx 4$  (Gl. (5.13)). Für beide Düsen nimmt die zu erwartende Interferenz-OH-Konzentration zunächst bis in eine Höhe von 10 – 15 km ab. Bei der kleineren Düse ( $d_{Düse} = 0.75 \text{ mm}$ ) ist die Abnahme dabei langsamer und insgesamt geringer, da sowohl das Expansionsverhältnis als auch die Einlassrohrtransmission kleiner sind als bei der Düse mit 1.4 mm Durchmesser (siehe Abschn. 4.2.1). Ab einer Höhe von 10 – 15 km nehmen die Äquivalenzkonzentrationen wieder zu. In einer Höhe von 10 km liegen die pro Laserpuls erzeugte und nachweisbare OH-Konzentrationen  $[OH]_L$  in der Messzelle zwar nur bei  $20 \text{ cm}^{-3}$  (für  $d_{Düse} = 1.4 \text{ mm}$ ) bzw.  $7 \text{ cm}^{-3}$  (für  $d_{Düse} = 0.75 \text{ mm}$ ), aufgrund des Expansionsverhältnisses und der zu erwartenden Radikalverluste im Einlassrohr wären aber OH-Außenluftkonzentrationen von  $0.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  nötig, um in

der Zelle die gleiche OH-Konzentration zu erzeugen. Oberhalb von 14 km Höhe steigen die Äquivalenzkonzentrationen wieder an. Der Vergleich der Interferenz-Konzentrationsverläufe für die beiden Düsendurchmesser zeigt, dass im Hinblick auf einen niedrigen Interferenzeinfluss eine möglichst große Düse gewählt werden sollte.

Am Boden werden mit dem Modell Interferenz-OH-Konzentration von einige  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  für  $\langle \text{O}_3 \rangle = 27 \text{ ppb}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 0.8\%$ , 30 mW UV-Leistung, 8.5 kHz PWF und einem Saugvermögen von  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  berechnet. Damit wäre für beide Düsendurchmesser bereits mit einer Beeinträchtigung der Außenluft-OH-Messungen durch die Interferenz zu rechnen. Bei der Düse mit 1.4 mm Durchmesser wäre allerdings auch der Zellendruck am Boden mit 13 hPa sehr hoch, was zu einer geringen Nachweisempfindlichkeit führen würde (siehe Kap 4). Bei Verwendung der Düse mit 0.75 mm Durchmesser beträgt der Zellendruck am Boden die standardmäßig genutzten 3.5 hPa.

### 5.3 Charakterisierungsmessungen zur Ozon-Wasser-Interferenz

Für die Untersuchung der Ozon-Wasser-Interferenz wurde die Messzelle über die Radikalquelle ohne OH-Produktion mit einem Ozon-Wasserdampf-Gemisch in synthetischer Luft versorgt. Um sicher zu stellen, dass es sich bei den im Anschluss gemessenen Signalen wirklich um OH-Fluoreszenzphotonen handelt, wurde als erstes ein OH-Anregungsspektrum aufgenommen. Dazu wurde die Radikalquelle, bei abgeschalteter UV-Lampe (also ohne OH-Produktion) mit synthetische Luft mit 1.4% absoluter Feuchte und 150 ppb Ozon betrieben. Abbildung 5.3 zeigt das resultierende Messsignal in der OH-Zelle (oben) und der Referenzzelle (unten) bei etwa 50 mW Laserleistung und einem Scan über die drei OH-Anregungslinien um 308.16 nm. Alle drei Linien des OH-Anregungsspektrums, die in der Referenzzelle zu sehen sind, sind auch in der OH-Zelle zu sehen. Die Messung beweist, dass bei Zugabe von Ozon und Wasserdampf in der Probenluft durch den Laser in der Messzelle OH-Radikale erzeugt werden. Eine Testmessung ohne Ozon zeigte kein Anregungsspektrum in der OH-Zelle.

#### 5.3.1 Quantifizierung der Interferenzen

##### Experiment

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierungsmessungen vorgestellt. Die dabei gemessenen OH-Signale  $S_{\text{OH}}$  werden durch das vom Laser erzeugte und nachgewiesene OH in der Messzelle hervorgerufen und daher auch als Interferenzsignal bezeichnet. Mit Hilfe der gemessenen OH-Nachweisempfindlichkeit  $C_{\text{OH}}$  können diese Signale in eine Außenluft-OH-Äquivalenzkonzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}$  umgerechnet werden, die als Interferenz-OH bezeichnet wird. Für die Experimente gelten daher folgende Zusammenhänge:

- $S_{\text{OH}}$  : gemessenes Interferenzsignal unter bestimmten experimentellen Bedingungen  $([\text{O}_3], [\text{H}_2\text{O}], P_L, PWF) [\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}]$
- $C_{\text{OH}}$ : gemessene OH-Nachweisempfindlichkeit  $[\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}]$

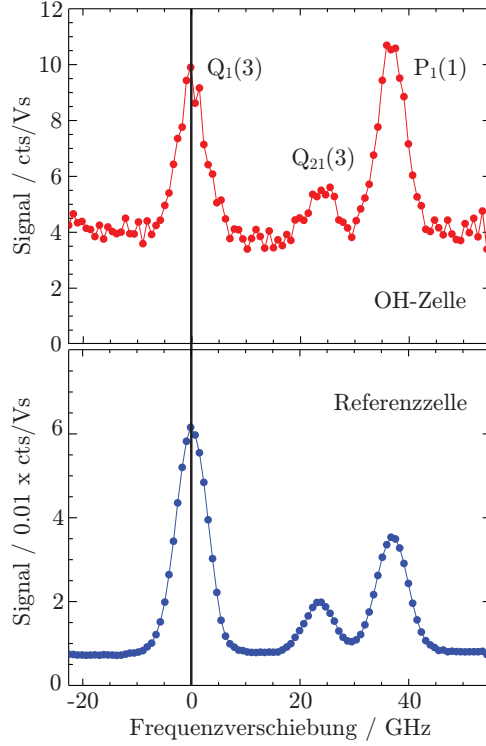


Abbildung 5.3: OH-Anregungsspektrum aus der Ozon-Wasser-Interferenz, gemessen in der OH-Zelle (oben) ohne OH-Erzeugung in der Radikalquelle, mit 150 ppb Ozon und 1.4% absoluter Feuchte in synthetischer Luft bei 3.6 hPa Zellendruck, 50 mW UV-Leistung und 8.5 kHz PWF. Unten: Messsignal der Referenzzelle. Obwohl von der Radikalquelle kein OH erzeugt wird, sind eindeutig die drei Linien  $Q_1(3)$ ,  $Q_{21}(3)$  und  $P_1(1)$  im Signal der OH-Messzelle zu sehen. Dies ist ein Beweis dafür, dass OH durch den Laser in der Messzelle in Anwesenheit von Ozon und Wasserdampf erzeugt wird. Das deutlich geringere Rauschen des Referenzzellensignals gegenüber dem Messzellensignal ist auf das etwa 100-fach höhere Signal zurückzuführen.

- $[\text{OH}]_{\text{Int}}^{\text{Exp}} = \frac{S_{\text{OH}}}{C_{\text{OH}}}$ : experimentell bestimmte Interferenz-OH-Konzentration, gebildet aus gemessenem Signal und gemessener Empfindlichkeit [ $\text{cm}^{-3}$ ]

### Modell

Die vom Laser produzierte und nachgewiesene OH-Konzentration, die zum Interferenzsignal  $S_{\text{OH}}$  führt, kann nach Gl. (5.14) berechnet werden. Über die Interferenz-OH-Konzentration (Gl. (5.15)) kann damit zusammen mit der OH-Nachweisempfindlichkeit das theoretisch zu erwartende OH-Signal  $S_{\text{OH}}^{\text{Mod}}$  berechnet werden. Für die Modellbeschreibung gilt daher

- $[\text{OH}]_{\text{L}}$ : nach Gl. (5.7) berechnete, vom Laser erzeugte und nachweisbare OH-Konzentration in der Messzelle [ $\text{cm}^{-3}$ ]
- $[\text{OH}]_{\text{Int}}$ : nach Gl. (5.15) berechnete Interferenz-OH-Konzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]
- $S_{\text{OH}}^{\text{Mod}} = C_{\text{OH}}^{\text{Mod}} \cdot [\text{OH}]_{\text{Int}}$ : aus modellierter OH-Nachweisempfindlichkeit und Interferenz-OH-Konzentration berechnetes Interferenzsignal [ $\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}$ ]



Bei der Berechnung der Interferenz-OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}$  mit dem Modell gilt zu beachten, dass in die Berechnung nach Gl. (5.15) die relativ ungenaue Einlassrohrtransmission  $\beta$  eingeht. Das berechnete Interferenz-OH-Signal ist dagegen unabhängig von  $\beta$ , da  $\beta$  auch in die berechnete Nachweisempfindlichkeit eingeht. Die Signalberechnung ist daher nur noch von den Parametern der Nachweisempfindlichkeit abhängig, die sich auf das Innere der Messzelle beziehen. Nach Gleichung (4.1) gilt

$$S_{\text{OH}}^{\text{Mod}} = C_{\text{OH}}^{\text{Mod}} \cdot [\text{OH}]_{\text{Int}} = C_{\text{OH}}^{\text{Mod}} \cdot \frac{[\text{OH}]_{\text{L}}}{\omega \cdot \beta} = \epsilon \cdot T_{\text{Opt}} \cdot G \cdot \eta_{\text{Fl}} \cdot \alpha \cdot [\text{OH}]_{\text{L}}. \quad (5.17)$$

## 5.4 Abhängigkeit von Ozon- und Wasserdampfmisungsverhältnis

Da die OH-Radikale, die zur Interferenz in der Messzelle führen, durch die Photolyse von Ozon und anschließende Reaktion der  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome mit Wasser gebildet werden, ist eine starke Abhängigkeit des Interferenz-Signals von der Ozon und Wasserdampfkonzentration in der Messzelle zu erwarten (siehe Gl.(5.2) und Gl. (5.7), sowie Abbildung 5.2).

### Ozonabhängigkeit

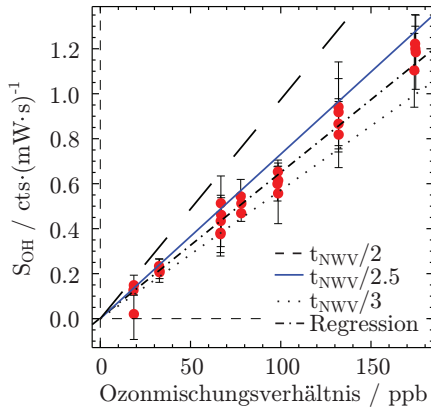


Abbildung 5.4: Ozonabhängigkeit des Interferenz-OH-Signals. Gemessen in synthetischer Luft mit  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.4\%$  bei  $p_{\text{Zelle}} = 3.6 \text{ hPa}$  ( $d_{\text{Düse}} = 0.75 \text{ mm}$ ),  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $P_{\text{L}} = 29 \text{ mW}$  und  $PF = 8.5 \text{ kHz}$ . Die strich-punktierte schwarze Gerade ist eine lineare Anpassung an die Daten. Die unterbrochene schwarze Gerade zeigt den nach Gl. (5.17) berechneten Verlauf des OH-Signals mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2$ , die blaue durchgezogene Gerade entspricht  $t_{\text{NWV}}/2.5$ , die punktierte schwarze Gerade  $t_{\text{NWV}}/3$ . Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an.

Abbildung 5.4 zeigt die gemessene Abhängigkeit des Interferenz-OH-Signals  $S_{\text{OH}}$  vom Ozonmischungsverhältnis in der Messzelle. Die Messreihe wurde bei 3.6 hPa Zellendruck, 1.4% absoluter Feuchte, 29 mW Laserleistung und einer Pulswiederholfrequenz von 8.5 kHz aufgenommen. Die Messung zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen dem Interferenz-OH-Signal und dem Ozonmischungsverhältnis in der Messzelle. Unter den herrschenden Bedingungen folgt aus einer linearen Anpassung (strich-punktierte Gerade) unter Berücksichtigung der Einzelfehler ( $1\sigma$ ) der Datenpunkte

$$\frac{S_{\text{OH}}}{\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}} = (2.7 \pm 18) \cdot 10^{-3} + \frac{\langle \text{O}_3 \rangle}{\text{ppb}} \cdot (6.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}. \quad (5.18)$$

Die Güte der Regression beträgt  $r^2 = 0.99$ . Die Daten zeigen, dass in Abwesenheit von Ozon kein OH-Signal gemessen wird und bestätigen damit, dass die auftretende Interferenz Ozon getrieben ist.

Neben der Regressionsgerade sind drei Modellverläufe für das berechnete  $S_{\text{OH}}^{\text{Mod}}$  in Abbildung 5.4 dargestellt, die für drei verschiedene OH-Lebensdauern (Gl. (5.9)) berechnet wurden. Da über die genauen Strömungsbedingungen keine Informationen vorliegen, kann nicht genau bestimmt werden, wie lange die gebildeten OH-Radikale im Nachweisvolumen bleiben und wie hoch damit die Interferenz-OH-Konzentration tatsächlich wird. Da das Luftvolumen nach der Zeit  $t_{\text{NWV}}$  ausgetauscht ist, sollte sich die OH-Lebensdauer im Bereich  $t_{\text{NWV}}/3$  bis  $t_{\text{NWV}}/2$  liegen. Die unterbrochene Kurve zeigt den Modellverlauf mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2$ , die blaue durchgezogene Linie für  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  und die punktierte Gerade den Fall für  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/3$ . Innerhalb dieser Fehlergrenzen zeigen die Modellrechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung, wobei der Verlauf mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  von den dargestellten Kurven am besten zu den Daten passt.

Die gute Übereinstimmung zeigt, dass sowohl die modellierte, vom Laser erzeugte und nachweisbare OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{P}}$  in der Messzelle, als auch die zelleninternen Empfindlichkeitsparameter vom Modell gut bestimmt werden.

### Wasserdampfabhängigkeit

Abbildung 5.5 zeigt die Abhängigkeit des Interferenzsignals von der absoluten Feuchte in der Messluft. Bei dieser Messreihe wurde eine Düse mit 1 mm Durchmesser verwendet, der Zelldruck betrug 6 hPa und das Ozonmischungsverhältnis wurde auf 95 ppb eingestellt. Die UV-Laserleistung betrug 29 mW, die Pulsrate des Lasers 8.5 kHz. Die Daten zeigen einen linearen Anstieg des Interferenz-OH-Signals mit dem Wasserdampfmischungsverhältnis, allerdings ist die Streuung der Datenpunkte vor allem bei niedriger Feuchte sehr groß. Die strich-punktierte schwarze Linie entspricht einer fehlergewichteten Regressionsgeraden ( $1\sigma$ -Unsicherheit) mit

$$\frac{S_{\text{OH}}}{\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}} = (0.18 \pm 0.02) + \frac{\langle \text{H}_2\text{O} \rangle}{\%} \cdot (0.23 \pm 0.03) \quad (5.19)$$

und einer Güte von  $r^2 = 0.75$ .

Die hier gezeigte Messreihe wurde von niedriger zu hoher Feuchte durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Messungen bei niedriger Feuchte nicht durch Restfeuchte in der Zelle aus einer vorhergehenden Messung gestört werden. Wie bei der Ozonabhängigkeit sind auch hier drei Modellläufe zum Vergleich mit der Messung abgebildet, berechnet mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2$  (unterbrochene schwarze Kurve),  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  (durchgezogene blaue Kurve) und  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/3$  (punktierte schwarze Kurve). Die Modellverläufe zeigen den erwarteten Verlauf mit einer Abnahme des Interferenzsignals auf Null bei einem Wassermischungsverhältnis von  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 0\%$ . Zu hoher Feuchte nähern sich Modell und Messung einander an. Dies ist konsistent damit, dass bei anderen Experimenten mit hoher Feuchte im Bereich 1 – 1.5% eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung gefunden wird. Für die beobachtete Abweichung der Modellrechnung zur Messung gibt es mehrere Möglichkeiten:

1.) die Wasserdampfkonzentration in der Messzelle nimmt nicht so stark ab, wie es die außerhalb der Zelle in der Zuluft gemessene Feuchte annehmen lässt.

Im Bereich unterhalb eines Wasserdampf-mischungsverhältnisses von 0.4% ist der Wasserdampfpartialdruck sehr klein, so dass die Feuchte in der Messzelle stark durch Wasserdesorption der Zelleninnenoberflächen beeinflusst werden kann. Wie bereits erwähnt, wurde die Messreihe daher von niedriger zu hoher Feuchte durchgeführt. Vor den ersten Messungen bei sehr niedriger Feuchte von etwa 0.01% wurde die Zelle allerdings nur etwa eine Stunde mit trockener synthetischer Luft gespült und zudem nicht ausgeheizt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Messung bei  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 0.01\%$  aufgrund des sehr kleinen Dampfdrucks und der großen Zelleninnenoberfläche durch Wasserdesorption der Oberflächen gestört wurde. Dies würde auch die große Streuung der Messpunkte erklären.

2.) es gibt eine weitere Wasserstoffquelle in der Messzelle, z. B. Kohlenwasserstoffe, die mit den  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atomen reagieren und OH bilden.

Mögliche Quellen wären Verunreinigungen der synthetischen Luft, mit der die Messungen durchgeführt wurden. Dies kann aber ausgeschlossen werden, da der Effekt bei der Nutzung verschiedener Gasflaschen gleichermaßen aufgetreten ist. Weitere Quellen für Kohlenwasserstoffe wären die Zuleitungen und das Ausgasen von Verbindungen in der Messzelle.

Um die genaue Ursache des Verlaufs des Interferenzsignals bei niedriger Feuchte zu klären, sind weitere Untersuchungen nötig. Durch Ausheizen und Spülen der Messzelle sollte dabei versucht werden, die Wasser- und VOC-Belegung der Zelleninnenwände so weit wie möglich zu reduzieren. Des Weiteren sollte eine zusätzliche Untersuchung der Zellenluft auf organische Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde, Hinweise auf eine wasserunabhängige Wasserstoffquelle geben.

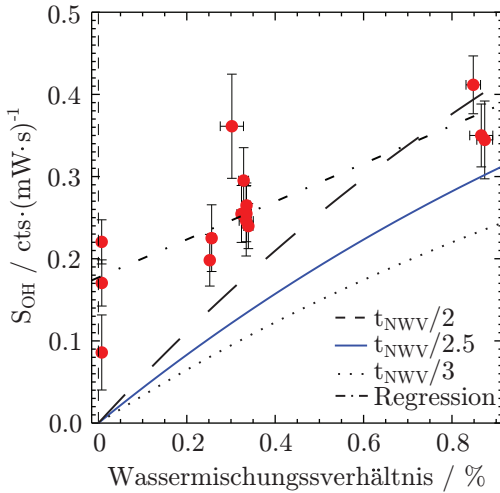


Abbildung 5.5: Wasserdampfabhängigkeit des Interferenzsignals. Gemessen mit 95 ppb Ozon bei 6 hPa Zellendruck (1 mm Düse),  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ , 29 mW UV-Leistung und 8.5 kHz PWF. Die Messwerte zeigen einen linearen Anstieg des OH-Signals mit der absoluten Feuchte, allerdings mit einer großen Streuung. Die strich-punktierte Gerade ist eine Regression an die Daten, die unterbrochene schwarze, durchgezogene blaue und punktierte schwarze Kurve sind berechnete Verläufe des Signals nach Gl. (5.17) mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2$ ;  $t_{\text{NWV}}/2.5$  bzw.  $t_{\text{NWV}}/3$ . Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$  Fehlerbereich an.

## 5.5 Abhängigkeit von Laserleistung und Pulswiederhol- frequenz

### Abhängigkeit von der Laserleistung

Um die Abhängigkeit des Interferenzsignals von der UV-Leistung zu untersuchen, wurde eine Messreihe bei 3.6 hPa Zellendruck mit 155 ppb Ozon und 1.5% H<sub>2</sub>O in der Probenluft bei einer PWF von 8.5 kHz durchgeführt. Abbildung 5.6 zeigt das Ergebnis für eine Variation der UV-Leistung zwischen 5 mW und 45 mW. Die strich-punktierte Linie ist eine fehlergewichtete Regression der Messpunkt unter Berücksichtigung der Einzelfehler ( $1\sigma$ ) mit

$$\frac{S_{\text{OH}}}{\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}} = (0.16 \pm 0.04) + \frac{P_L}{\text{mW}} \cdot (0.031 \pm 0.001) \quad \text{und} \quad r^2 = 0.97. \quad (5.20)$$

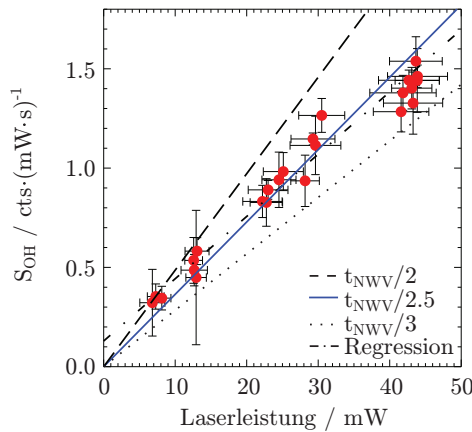


Abbildung 5.6: Laserleistungsabhängigkeit des Interferenzsignals. Gemessen mit  $\langle \text{O}_3 \rangle = 155 \text{ ppb}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.5\%$ ,  $p_{\text{Zelle}} = 3.6 \text{ hPa}$  ( $d_{\text{Düse}} = 0.75 \text{ mm}$ ) und  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ . Die Pulsrate beträgt 8.5 kHz. Die Messwerte zeigen einen linearen Anstieg des OH-Signals mit der Laserleistung. Die lineare Regression (strich-punktierte Gerade) liefert einen signifikanten Achsenabschnitt, der mit einer rein photolytischen Interferenz nicht erklärt werden kann. Die unterbrochene schwarze, durchgezogene blaue und punktierte schwarze Gerade geben den modellierten Verlauf des Interferenzsignals für verschiedene OH-Lebensdauern im Nachweisvolumen wieder.

Mit zunehmender Laserleistung steigt das Interferenz-OH-Signal an, da aufgrund der ansteigenden Pulsenergie mehr Ozon photolysiert werden kann (siehe Gl. (5.2)). Damit steigt auch die pro Laserpuls erzeugte OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{P}}$  (Gl. (5.7)) und daraus resultierend  $[\text{OH}]_{\text{L}}$  (Gl. (5.14)). Für eine rein photolytische Interferenz sollte der Achsenabschnitt allerdings Null sein, da ohne UV-Licht auch kein Ozon photolysiert werden kann. Die freie Regression liefert dagegen einen statistisch signifikanten Achsenabschnitt, der durch folgende Ursachen zustande kommen kann:

1.) Die Messdaten folgen keinem linearen Zusammenhang sondern zeigen eine Sättigung des Signals zu hoher Laserleistung hin. Für ein solches Verhalten gäbe es mehrere Ursachen:

1a.) Sättigung des OH-Nachweises

Für den Fall, dass die OH-Nachweisempfindlichkeit eine Sättigung mit zunehmender Laserleistung zeigen würde, würden auch die gemessenen Signale mit zunehmender Leistung in Sättigung gehen. Nach dem in Abbildung 4.15 gezeigten Zusammenhang zwischen OH-Nachweisempfindlichkeit und Laserleistung kann dies ausgeschlossen werden.

1b.) Sättigung der photolytischen OH-Bildung:

Im Fall, dass sehr viel Ozon durch den Laser zerstört würde, könnte es zu einer Sättigung der OH-Bildung in der Messzelle und damit des OH-Signals kommen. Die vorliegenden Ozonkonzentrationen werden allerdings durch den Laser praktisch nicht erniedrigt, daher kann auch dieser Grund ausgeschlossen werden.

1c.) Selbstbegrenzung der OH-Bildung durch OH-OH-Reaktionen

OH-Radikale können nach (R2.16) mit einander reagieren und würden so die OH-Bildung begrenzen, wenn die Verlustrate hoch ist. Aufgrund der niedrigen Geschwindigkeitskonstante ( $k = 5 \cdot 10^{-14}$  bei 3.6 hPa und 293 K, (Atkinson et al., 2004)) für die Reaktion und der niedrigen OH-Konzentrationen spielt dieser Prozess keine Rolle.

2.) Die OH-Nachweisempfindlichkeit ändert sich im Laufe der Messreihe unabhängig von der allgemeinen Laserleistungsabhängigkeit nach Abb. 4.15.

Im Laufe der in Abbildung 5.6 gezeigten Messreihe, wurde das LIF-Instrument drei mal kalibriert. Die Nachweisempfindlichkeit zeigte dabei eine kontinuierliche Abnahme von  $0.30 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  bei der ersten Kalibrierung auf  $0.24 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  bei der dritten Kalibrierung. Ein Grund für diese Abnahme konnte nicht festgestellt werden. Die Variation der Empfindlichkeit kann aber nicht den Gesamtverlauf der Interferenzmessung erklären, da die Änderung der Empfindlichkeit keinem bestimmten Laserleistungsbereich zugeordnet werden kann. Die Variabilität der Empfindlichkeit zeigt sich dagegen in der Streuung der Punkte bei  $P_L \approx 45 \text{ mW}$ , die über den gesamten Messverlauf verteilt und damit mit allen Empfindlichkeiten vermessen wurden.

3.) Es gibt eine nichtphotolytische, ozonabhängige OH-Quelle.

Befinden sich Verunreinigungen in der synthetischen Luft, dem Leitungssystem oder der Messzelle, könnten diese durch die Reaktion mit Ozon OH-Radikale bilden. Denkbar wären hier z. B. verschiedene Kohlenwasserstoffe. Eine Verunreinigung der genutzten synthetischen Luft wurde durch Messungen mit verschiedenen Gasflaschen getestet und kann ausgeschlossen werden. Eine genauere Untersuchung des Leitungssystems und der Zelle selbst im Hinblick auf mögliche Verunreinigungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt und sollten, auch im Zusammenhang mit der Untersuchung der Wasserabhängigkeit des Interferenzsignals bei sehr niedriger Feuchte, weiter untersucht werden.

Die genaue Ursache für den in Abbildung 5.6 gefundenen Achsenabschnitt kann daher noch nicht angegeben werden, Änderungen des OH-Nachweises in Abhängigkeit der Laserleistung können aber ausgeschlossen werden.

Die unterbrochene schwarze, durchgezogene blaue und punktierte schwarze Gerade zeigen die berechneten Signalverläufe mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2$ ,  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  bzw.  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/3$ . Wie bei der Abhängigkeit des OH-Signals von der Ozonkonzentration stimmt auch hier der mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$ , sehr gut mit dem gemessenen Verlauf überein.

### Abhängigkeit von der Pulswiederholfrequenz

Die vom Laser in der Messzelle erzeugte und nachweisbare OH-Konzentration  $[\text{OH}]_L$  ist davon abhängig, wie groß der Abstand der Laserpulse im Vergleich zur OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen ist (Gl. (5.14)). Wird die Pulswiederholfrequenz reduziert, wächst der Laserpulsabstand (Gl. (5.12)) und  $[\text{OH}]_L$  wird kleiner. Über die vom Laser produzierte  $\text{O}(^1\text{D})$ -

### 5.5. ABHÄNGIGKEIT VON LASERLEISTUNG UND PULSWIEDERHOLFREQUENZ

Konzentration ist die produzierte OH-Konzentration auch von der Pulsenergie abhängig. Die Messungen zur Abhängigkeit des Interferenz-OH-Signals wurde daher bei konstanter Pulsenergie von  $3 \mu\text{J}$  durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis der Messreihe bei Variation der Pulswiederholfrequenz des Lasers zwischen 2 – 8 kHz. Der Zellendruck betrug bei dieser Messreihe 3.6 hPa bei Verwendung einer Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 0.75 \text{ mm}$  und  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  Saugvermögen der Pumpe. Der synthetischen Luft wurden 1.4% Wasserdampf und 155 ppb Ozon zugesetzt. Die Abbildung zeigt, dass es eine starke Abnahme des Interferenzsignals mit abnehmender Pulsrate bei konstanter Pulsenergie gibt. Die eingezeichneten Kurven entsprechen den Modellrechnungen nach Gl. (5.17) mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.0$  (schwarze Kurve),  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  (blaue Kurve) und  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/3$  (rote Kurve). Wie bei den anderen Messungen gibt es innerhalb dieses Bereichs eine gute Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Messung.

Durch das Senken der Pulsrate bei konstanter Pulsenergie bleibt die pro Laserpuls erzeugte OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{P}}$  (Gl. (5.7)) konstant. Dieser Aspekt unterscheidet die Pulsratenänderung bei konstanter Pulsenergie von der Laserleistungsänderung (Abb. 5.6), die durch Änderung der Pulsenergie bei konstanter PWF realisiert wurde. Mit abnehmender Pulsfrequenz steigt der Abstand zwischen den Laserpulsen, die das Nachweisvolumen erreichen. Ist der Zeitabstand deutlich größer als die OH-Lebensdauer im Nachweisvolumen, wird keine Interferenz mehr erwartet. Bei 2 kHz beträgt der Pulsabstand bereits  $\Delta t_{\text{P}} = 0.5 \text{ ms}$ , die OH-Lebensdauer ist mit  $\tau_{\text{OH}} \approx t_{\text{NWV}}/2.5 = 0.2 \text{ ms}$  etwa halb so lang. In diesem Pulsfrequenzbereich können daher nur noch wenig OH-Radikale nachgewiesen werden, bevor das Luftvolumen ausgetauscht wird. Mit weiter abnehmender Pulsrate läuft das Interferenzsignal gegen Null. Im Bereich oberhalb von 4 – 6 kHz zeigt das Interferenz-Signal einen linearen Anstieg mit der Pulswiederholfrequenz und entspricht damit der Näherung, dass das Interferenzsignal proportional zur Beschusszahl nach Gl. (5.13) ist.

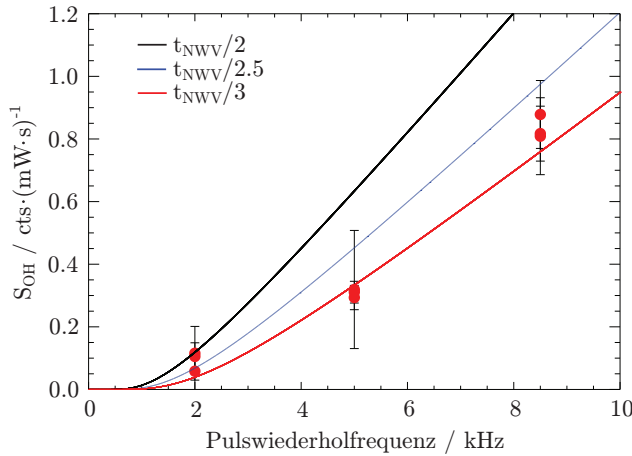


Abbildung 5.7: Abhängigkeit des Interferenzsignals von der Pulswiederholfrequenz mit  $\langle \text{O}_3 \rangle = 155 \text{ ppb}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.5\%$  und  $p_{\text{Zelle}} = 3.6 \text{ hPa}$  ( $d_{\text{Düse}} = 0.75 \text{ mm}$ ),  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ . Die Kurven zeigen die berechneten Modellverläufe des Signals mit  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.0$  (schwarz),  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  (blau) und  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/3.0$  (rot).

## 5.6 Abhängigkeit vom Zellendruck

Die Zellendruckabhängigkeit des Interferenzsignals ist gegeben über die pro Laserpuls erzeugte und nachweisbare OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{L}}$  und die Fluoreszenzausbeute  $\eta_{\text{Fl}}$ , die den Nachweis der Radikale in der Messzelle bestimmt (siehe Abschn. 4.2.3 und 4.3).

Die OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{L}}$  ist über die pro Puls erzeugte Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{P}}$  von den druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_{\text{O}(^1\text{D})} = k_1 + k_2$  abhängig (Gl. (5.3)). Diese bestimmen die Reaktionen des  $\text{O}(^1\text{D})$  mit Wasser,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . Zusätzlich ist auch die pro Puls produzierten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Konzentration  $[\text{O}(^1\text{D})]_0$  (Gl. (5.2)) über die Ozonkonzentration abhängig vom Zellendruck.

Damit gilt für das Interferenzsignal in Abhängigkeit des Zellendrucks

$$\begin{aligned} S_{\text{OH}}(p_{\text{Zelle}}) &\propto ([\text{OH}]_{\text{P}} \cdot \eta_{\text{Fl}})_{p_{\text{Zelle}}} \\ &\propto [\text{O}(^1\text{D})]_0 \cdot \frac{2k_1(p_{\text{Zelle}})}{k_{\text{O}(^1\text{D})}(p_{\text{Zelle}}) - k_{\text{OH}}} \\ &\quad \cdot [\exp(-k_{\text{OH}} \cdot t) - \exp(-k_{\text{O}(^1\text{D})}(p_{\text{Zelle}}) \cdot t)] \cdot \eta_{\text{Fl}}(p_{\text{Zelle}}) \\ &\propto p_{\text{Zelle}} \cdot \frac{2k_1(p_{\text{Zelle}})}{k_{\text{O}(^1\text{D})}(p_{\text{Zelle}}) - k_{\text{OH}}} \\ &\quad \cdot [\exp(-k_{\text{OH}} \cdot t) - \exp(-k_{\text{O}(^1\text{D})}(p_{\text{Zelle}}) \cdot t)] \cdot \eta_{\text{Fl}}(p_{\text{Zelle}}). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Wie bei den Messungen zur Nachweisempfindlichkeit (Abb. 4.13) wurden auch bei der Interferenzmessung Düsen mit unterschiedlichem Durchmesser genutzt, um den Zellendruck bei konstanter Saugleistung der Pumpe zu variieren (siehe Abschn. 4.3). Die Messungen wurden mit konstantem Wasserdampf- und Ozonmischungsverhältnis von  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$  bzw.  $\langle \text{O}_3 \rangle = 155 \text{ ppb}$  bei etwa 30 mW Laserleistung und einer Pulsrate von 8.5 kHz durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Da das Interferenzsignal wie die Nachweisempfindlichkeit von der Fluoreszenzausbeute abhängt, zeigt sich ein ähnlicher Verlauf für die gemessenen Signale in Abhängigkeit des Zellendrucks. Allerdings spielen die Rohrtransmission  $\beta$  und das Expansionsverhältnis  $\omega$  für die Interferenzsignale keine Rolle, da die OH-Radikale, die das Interferenzsignal erzeugen, in der Messzelle entstehen. Ausgehend von niedrigem Druck steigt das Interferenzsignal zunächst mit dem Zellendruck, erreicht ein Maximum bei etwa 3.5 – 4 hPa und fällt dann mit zunehmendem Druck wieder ab.

Neben den Messergebnissen sind in Abbildung 5.8 die drei Modellverläufe für  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.0$  (unterbrochene Kurve),  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/2.5$  (blaue durchgezogene Kurve) und  $\tau_{\text{OH}} = t_{\text{NWV}}/3$  (strich-punktierte Kurve) eingezeichnet. Die Kurven wurden unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Druckabhängigkeiten von OH-Produktion (nach Gl. (5.7)) und Fluoreszenzausbeute (Gl. (4.8)) berechnet. Innerhalb des Fehlerbereichs, der durch die unzureichenden Kenntnisse der Strömungsbedingungen in der Messzelle zustande kommt, folgt eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung.

Im Bereich niedrigen Drucks (unterhalb von  $p_{\text{Zelle}} = 4 \text{ hPa}$ ) wird der Kurvenverlauf vom Anstieg der Ozonkonzentration mit ansteigendem Zellendruck dominiert. Gleichzeitig nimmt auch die Stoßdeaktivierung mit dem Zellendruck zu, was zu einer Abnahme der Fluoreszenzausbeute  $\eta_{\text{Fl}}$  führt. Ab einem Druck von 4 hPa überwiegt die Abnahme der Fluoreszenz-



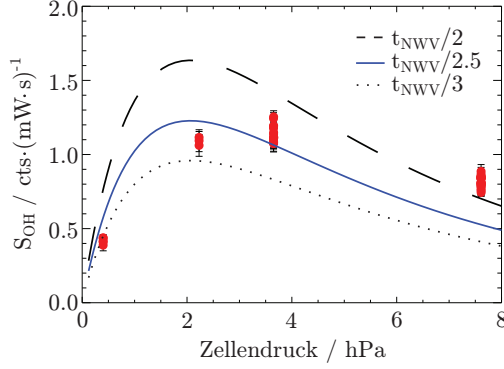


Abbildung 5.8: Zellendruckabhängigkeit des Interferenz-OH-Signals. Aufgenommen mit  $\langle \text{O}_3 \rangle = 155 \text{ ppb}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$  bei etwa  $P_L = 35 \text{ mW}$  und  $PWF = 8.5 \text{ kHz}$ . Die Kurven geben die Modellrechnungen mit unterschiedlichen Lebensdauern des OH im Nachweisvolumen an. Die Fehlerbalken zeigen den  $1\sigma$  Fehlerbereich.

ausbeute gegenüber dem weiteren Anstieg der Ozonkonzentration und das Interferenzsignal fällt mit zunehmendem Zellendruck wieder ab.

Um den Einfluss der Interferenz auf Außenluftmessungen besser beurteilen zu können, wird das gemessene Interferenzsignal mit der parallel gemessenen OH-Nachweisempfindlichkeit (Abb. 4.13) in die Interferenz-OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}^{\text{Exp}}$  umgerechnet (siehe Abschn. 5.3.1). Abbildung 5.9 zeigt die Zellendruckabhängigkeit dieser aus den gemessenen Signalen ermittelten Interferenz-OH-Konzentration. Im Druckbereich 2 hPa bis 8 hPa ändert sie sich kaum, liegt aber mit etwa  $3.5 - 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  für die entsprechenden Messbedingungen von  $\langle \text{O}_3 \rangle = 155 \text{ ppb}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$ ,  $PWF = 8.5 \text{ kHz}$ ,  $P_L = 35 \text{ mW}$  und  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$  deutlich höher, als die mittlere troposphärische OH-Konzentration von  $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (siehe Vergrößerung in Abbildung 5.9). In sauberer Luft kann das Ozonmischungsverhältnis bereits bis zu 40 ppb betragen. In diesem Fall wäre nach den hier vorgestellten Messungen die Interferenz-OH-Konzentration immer noch ähnlich groß wie die Außenluft-OH-Konzentration und würde damit Messungen stark beeinträchtigen. In belasteter Luft mit höherem Ozonmischungsverhältnis wäre die Interferenz entsprechend erhöht. Bei 0.4 hPa Zellendruck ist die Interferenz-OH-Konzentration aufgrund der sehr geringen Empfindlichkeit extrem hoch. Derart niedrige Betriebsdrücke lassen sich allerdings bei den geplanten Messflügen durch die Wahl einer geeigneten Düse einfach vermeiden.

Die Kurven in Abbildung 5.9 zeigen die berechneten Verläufe der Interferenz-OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}$  für die oben angegebenen OH-Lebensdauern im Nachweisvolumen. Nach Gl. (5.15) und Gl. (5.21) gilt für die modellierte Interferenz-OH-Konzentration

$$[\text{OH}]_{\text{Int}} = \frac{[\text{OH}]_L}{\omega \cdot \beta} \propto \frac{p_{\text{Zelle}} \cdot D(p_{\text{Zelle}})}{\omega \cdot \beta}. \quad (5.22)$$

Wobei  $D(p_{\text{Zelle}})$  der restliche druckabhängige Teil aus Gl. (5.21) ist. Mit dem Expansionsverhältnis  $\omega = p_{\text{Zelle}}/p_a$  (Gl. (4.20)) folgt daraus

$$[\text{OH}]_{\text{Int}} \propto \frac{p_a \cdot D(p_{\text{Zelle}})}{\beta}. \quad (5.23)$$

Demnach ist die Interferenz-OH-Konzentration bei konstantem Außendruck auch maßgeblich von der zellendruckabhängigen Rohrtransmission  $\beta$  abhängig. Diese dominiert den Verlauf



der Interferenz-OH-Konzentration vor allem im Druckbereich unterhalb von 2 – 3 hPa, da sie dort sehr schnell mit dem Zellendruck abfällt. Bei einem Zellendruck von 4 hPa beträgt die berechnete Rohrtransmission noch etwa  $\beta = 0.5$ , bei 0.5 hPa dagegen nur noch  $\beta = 5 \cdot 10^{-4}$ . Im Bereich oberhalb von 4 hPa ist die Änderung dagegen deutlich geringer (Faktor 1.4 zwischen 4 hPa und 8 hPa) und hat somit weniger Einfluss auf den Verlauf der Interferenz-OH-Konzentration. Dies spiegelt sich auch in den experimentell bestimmten Konzentrationen wieder.

Die generelle Abweichung zwischen modellierter und experimentell bestimmter Interferenz-OH-Konzentration zeigt in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Vergleich zwischen modellierter und gemessener Nachweisempfindlichkeit, dass die Rohrtransmission  $\beta$  nur unzureichend vom Modell wiedergegeben wird. Insbesondere zu niedrigem Zellendruck hin, wird sie vom Modell stark überschätzt.

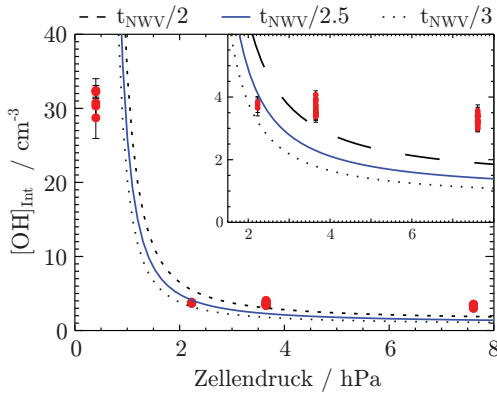


Abbildung 5.9: Interferenz-OH-Konzentration in Abhängigkeit des Zellendrucks bei  $\langle \text{O}_3 \rangle = 155 \text{ ppb}$ ,  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.1\%$ ,  $PWF = 8.5 \text{ kHz}$ ,  $P_L = 35 \text{ mW}$  und  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$ . Berechnet aus den in Abbildung 5.8 gezeigten Interferenzsignalen und den in Abbildung 4.13 gezeigten Empfindlichkeiten. Die durchgezogene Kurve stellt das Ergebnis der Modellrechnung nach Gl. (5.15) mit  $n_P = 3$  dar.

Die Charakterisierungsmessungen zeigen, dass es sich bei der beobachteten Interferenz tatsächlich im Wesentlichen um die bekannte photolytische Ozon-Wasser-Interferenz handelt. Der Vergleich zwischen Modell und Experiment zeigt, dass der Einfluss der Interferenz auf die OH-Messung mit dem im Abschnitt 5.1 entwickelten Modell in guter Näherung vorhergesagt werden kann. Unsicherheiten bestehen in den realen Strömungsbedingungen in der Messzelle und damit in der genauen Beschusszahl des Luftpakets und dem Einfluss der Rohrtransmission.

## 6

# Anwendbarkeit des neuen Instruments

Im folgenden Abschnitt wird die Anwendbarkeit des neuen Instruments bei Einsätzen am Boden und im Flug beschrieben. Dazu werden die in den Charakterisierungsmessungen gewonnenen Ergebnisse zur Nachweisempfindlichkeit, Nachweisgrenze und Ozon-Wasser-Interferenz im Hinblick auf Außenluftmessungen betrachtet. Mit Hilfe der in den Abschnitten 4.2 und 5.2 beschriebenen Höhenabhängigkeiten werden die Änderungen in Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und Ozon-Wasser-Interferenz bei Anwendung des Instruments in 10 km Flughöhe gegenüber der Bodenanwendung beschrieben. Des weiteren werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie der Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz reduziert werden kann. Abschließend wird die Anwendbarkeit der im OH-Einlass integrierten UV-Einheit zur Kalibrierung des Instruments im Flugeinsatz abgeschätzt.

### 6.1 Messungen am Boden

Um die Anwendbarkeit des Instruments abzuschätzen und die Wahl der Instrumentenparameter festlegen zu können, muss zunächst der zu erwartende Messbereich, also die zu erwartenden OH-Radikalkonzentrationen abgeschätzt werden. In Bodennähe liegen typische OH-Konzentrationen bei Nacht im Bereich unterhalb von  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ , am Tag können sie bis zu einigen  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  betragen (siehe z. B. Heard und Pilling, 2003; Hofzumahaus et al., 2009; Holland et al., 2003). Die OH-Nachweisgrenze des neuen Instrument sollte daher bei Boden- oder bodennahen Messungen nach Möglichkeit im Bereich von  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  liegen.

#### 6.1.1 OH-Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze

Die Charakterisierungsmessungen zeigen, dass mit dem neuen HALO-Messzellenaufbau bei 1.1% absoluter Feuchte in der Messluft am Boden eine OH-Nachweisempfindlichkeit von maximal  $C_{\text{OH}} = 0.32 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  bei 3.6 hPa Zellendruck erreicht wird (siehe Tab. 4.3). Der Düsendurchmesser sollte in Verbindung mit dem Saugvermögen der zur Verfügung stehenden Pumpen so gewählt werden, dass sich ein Zellendruck zwischen

2 hPa und 4 hPa einstellt, da in diesem Bereich das Maximum der Nachweiempfindlichkeit in Abhängigkeit des Zellendrucks liegt. Bei einem Zellendruck unterhalb von 2 hPa erfolgt eine sehr schnelle Abnahme der Empfindlichkeit aufgrund der Radikalverluste im Einlassrohr (siehe Abb. 4.13). Im Druckbereich 4 – 8 hPa ändert sich die Empfindlichkeit dagegen deutlich geringer, so dass hier ein größerer Spielraum für den nutzbaren Zellendruck zur Verfügung steht. Die aus den Charakterisierungsmessungen bestimmte  $2\sigma$ -OH-Nachweisgrenze des neuen Instruments beträgt bei einer Gesamtmesszeit von 45 s (davon 25 s on-Resonanz), 30 mW Laserleistung und 8.5 kHz Pulswiederholrate und der oben angegebenen OH-Nachweisempfindlichkeit  $NWG_{\text{OH}} = 0.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Bei den hier vorgestellten Messungen wurde das Untergrundsignal nur durch Laserstreulicht erzeugt und betrug im Mittel etwa  $20 \text{ ctss}^{-1}$ . Da die Nachweisgrenze mit zunehmender Leistung besser wird und hohe Laserleistungen bei hohen Pulswiederholraten erreicht werden, sollte die PWF im Hinblick auf die Nachweisgrenze möglichst hoch sein. Dabei ist allerdings der Einfluss auf die Ozon-Wasser-Interferenz zu berücksichtigen (siehe Abschn. 5.5).

Trotz des langen Einlassrohrs und den damit verbundenen Radikalverlusten ist die gemessene OH-Nachweisempfindlichkeit bei 3.6 hPa Zellendruck höher und dadurch die OH-Nachweisgrenze besser als die früherer Versionen des Instruments, wie im Folgenden kurz dargestellt wird.

In Holland et al. (2003) wird eine Ausführung des Instruments beschrieben, die den Messzellentyp I verwendete. Zum Einsatz kam eine Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 0.4 \text{ mm}$  Durchmesser. Der Zellendruck betrug 1.3 hPa, die Verzögerung des Zählfensters gegenüber dem Laserpuls  $\Delta T_C = 250 \text{ ns}$  und die Zählfensterlänge 500 ns. Die Pulswiederholrate betrug, wie beim hier beschriebenen Instrument, 8.5 kHz. Mit diesen Betriebsbedingungen wurde eine Nachweisempfindlichkeit von  $C_{\text{OH}} = 0.15 - 0.24 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  erreicht. Die  $2\sigma$  OH-Nachweisgrenze betrug bei 50 mW UV-Leistung und 80 s Gesamtmesszeit pro Datenpunkt (davon 40 s on-Resonanz)  $NWG = 3.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ .

Bei dem von Lu et al. (2011) beschriebene Instrument wurde ebenfalls der Messzellentyp I mit einer Düse mit 0.4 mm Durchmesser verwendet. Der Zellendruck betrug ähnlich wie beim hier beschriebenen Instrument 3.5 hPa. Die Fluoreszenzmessung erfolgte in einem 500 ns langen Zählfenster mit einer Verzögerung  $\Delta T_C = 90 \text{ ns}$  zum Laserpuls. Mit diesen Messbedingungen wurde eine OH-Nachweisempfindlichkeit von  $C_{\text{OH}} = 0.15 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  erreicht, die Nachweisgrenze betrug etwa  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  ( $1\sigma$ ) bei einer Gesamtmesszeit von 300 s (je 150 s on-Resonanz bzw. off-Resonanz), 18 mW UV-Leistung und einer Pulswiederholrate von 8.5 kHz.

Im Gegensatz zu dem von Lu et al. (2011) beschriebenen Instrument wird für das neue Instrument, bei gleichem Zellendruck und etwa gleichem zeitlichen Ablauf der Fluoreszenzmessung, trotz des langen Einlassrohrs des Messzellentyps II eine Nachweisempfindlichkeit gemessen, die etwa einen Faktor 2 besser ist. Im Vergleich zu dem in Holland et al. (2003) beschriebenen Instrument beträgt der Unterschied einen Faktor 1.3-2. Für diese Verbesserung sind im Wesentlichen drei Unterschiede verantwortlich, von denen sich zwei positiv und einer negativ auf die Nachweisempfindlichkeit auswirken.

1.) Größeres Beobachtungsvolumen.

Bei Verwendung des Messzellentyps II beträgt die Länge des Beobachtungsvolumens in etwa 1.4 mm, beim Messzellentyp I nur 0.8 mm (siehe Abb. 4.2). Dies führt zu einer Verbesserung

der Nachweisempfindlichkeit um einen Faktor  $\sim 1.8$  beim Messzellentyp II.

### 2.) Höhere Transmission der Detektionsoptik.

Beim Messzellentyp II ist der Sonnenlichtuntergrund aufgrund des langen Einlassrohrs gegenüber dem Messzellentyp I deutlich reduziert. In Verbindung mit dem Einlasssystem beim Einsatz auf HALO wird überhaupt kein Sonnenlichtuntergrund erwartet. Daher wurde bei den hier beschriebenen Messungen kein Sonnenlichtfilter in der Detektionsoptik eingesetzt. Zudem hat der eingesetzte Interferenzfilter eine höhere Transmission als die zuletzt genutzten Filter. Dies führt zu einer Verbesserung der Transmission der Optik von 0.72 beim neuen Instrument gegenüber 0.35 beim alten Instrument und daher zu einer Verbesserung der Empfindlichkeit um einen Faktor 2. Ob der Sonnenfilter bei Außenluftmessungen mit dem Messzellentyp II ohne HALO-Einlasssystem tatsächlich nicht benötigt wird, muss im Feldversuch getestet werden. Gegebenenfalls muss ein entsprechender Filter eingesetzt werden, durch den sich die Transmission der Optik um etwa 30% reduziert.

### 3.) Radikalverluste im Einlassrohr.

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, wird die Einlassrohrtransmission für OH-Radikale beim Messzellentyp II bei einem Zellendruck von 3.6 hPa mit etwa  $\beta = 0.4$  abgeschätzt. Beim Messzellentyp I ist kein Einlassrohr vorhanden, daher gilt  $\beta = 1$ . Da sich evtl. auftretenden Düsenverluste bei beiden Zellen gleich auswirken sollten, spielen sie für den Vergleich hier keine Rolle. Die Rohrtransmission führt zu einer Verschlechterung der Empfindlichkeit von 0.4 beim Messzellentyp II gegenüber Zellentyp I.

Alle drei Effekte zusammengenommen ergeben eine Verbesserung der OH-Nachweisempfindlichkeit des neuen Instruments bei Verwendung des Messzellentyp II gegenüber den alten Instrumenten mit Verwendung des Messzellentyps I um einen Faktor von ca. 1.4 in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Nachweisempfindlichkeiten.

## 6.1.2 Interferenz

Neben der Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze ist der Einfluss der Interferenz von großer Bedeutung für die Anwendbarkeit des Instruments. Am Boden sind immer Wasserdampf und Ozon in der Außenluft vorhanden, deren Variabilität auch zu einer Variabilität der Interferenzstärke führt (siehe Abbildungen 5.4 und 5.5). Wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, muss für  $\langle \text{O}_3 \rangle \approx 40$  ppb und  $\langle x_{\text{H}_2\text{O}} \rangle \approx 1.1\%$  bei Verwendung der bisherigen Standardbetriebsbedingungen (8.5 kHz Pulswiederholfrequenz und 1-3 hPa Zellendruck), mit einem Interferenzsignal gerechnet werden, das typischen Außenluft-OH-Konzentrationen entspricht. In belasteten Regionen steigt die Ozonkonzentration und damit auch das Interferenzpotential, wie Abbildung 5.4 zeigt. Außenluft-OH-Messungen erfordern unter diesen Bedingungen eine große Korrektur der Daten bezüglich der Interferenz mit entsprechend großen Fehlern. Dies schränkt die Genauigkeit der Messung und die Nachweisgrenze ein.

Um die Interferenz-OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}$  (Gl. (5.15)) unter den Wert zu senken, der z. B. nachts noch für Außenluft-OH-Konzentrationen erwartet werden kann (etwa  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ) müsste die Laserleistung um einen Faktor 10 gesenkt werden. Dies würde allerdings die Gesamtmesszeit pro OH-Datenpunkt um den gleichen Faktor erhöhen, wenn die Nachweisgrenze bei gleichem Signal-zu-Rauschverhältnis beibehalten werden soll. Andernfalls verschlechtert sich die Nachweisgrenze um den Faktor  $1/\sqrt{P_p}$  (siehe Abb. 4.15). Entscheidend für den ho-

hen Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz beim hier gezeigten Instrument ist die langsame Rohrströmung in der Messzelle und der daraus resultierende Mehrfachbeschuss der Probenluft. Durch Senken der Pulswiederholfrequenz vergrößert sich der Abstand zwischen den Pulsen und mehr OH-Radikale können aus dem Nachweisvolumen ausgespült werden, bevor der nächste Puls das Nachweisvolumen erreicht. Dadurch wird die Interferenz reduziert wird, wie Abbildung 5.7 zeigt. Wird die Pulswiederholfrequenz bei konstanter Pulsenergie von 8.5 kHz auf 2 kHz gesenkt, geht die Interferenz um einen Faktor 10 zurück. Die Nachweisgrenze verschlechtert sich dabei durch die abnehmende Laserleistung nur um etwa einen Faktor 2. Die Interferenz-OH-Konzentration liegt dann unterhalb des oben genannten Werts für OH-Konzentrationen in der Nacht von  $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  und unterhalb der Nachweisgrenze des Instruments von dann  $NWG_{\text{OH}} = 0.4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ .

Da die Gasgeschwindigkeit in der Messzelle nur vom Saugvermögen der eingesetzten Pumpe und der Strömungsquerschnittsfläche abhängt (Gl. (5.8)), kann der gleiche Effekt durch Erhöhen des Pumpensaugvermögens erreicht werden. Wird gleichzeitig der Düsendurchmesser angepasst, so dass der Zellendruck konstant bleibt, ändern sich dabei Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze nicht. Für die Umsetzung wird abhängig vom gewählten Düsendurchmesser eine Pumpe mit entsprechend hohem Saugvermögen benötigt. Für Flugeinsätze ist daher diese Variationsmöglichkeit aufgrund des Gewichts und der Leistungsaufnahme einer solchen Pumpe nicht geeignet. Wird das Saugvermögen der Pumpe ohne Anpassung des Düsendurchmessers erhöht, muss gegebenenfalls (je nach erreichtem Zellendruckbereich) mit einer Abnahme der Empfindlichkeit gerechnet werden.

### 6.1.3 Zusammenfassung Bodenanwendung

Nach den oben beschriebenen Ergebnissen der Charakterisierungsmessungen folgt, dass das neue Instrument auch mit den langen Einlassrohren des Messzellentyps II und den damit verbundenen Radikalverlusten für Außenluft-OH-Messungen am Boden eingesetzt werden kann. Allerdings müssen die Auslegung von Düsendurchmesser, Saugvermögen der Pumpe und Pulswiederholfrequenz des Lasers so angepasst werden, dass die Interferenz deutlich reduziert wird. Bei dem vorgestellten Aufbau mit  $d_{\text{Düse}} = 0.75 \text{ mm}$  und  $S_{\text{Pumpe}} = 70 \text{ m}^3/\text{h}$  (Zellendruck 3.6 hPa) ließe sich dies durch eine Reduktion der Pulswiederholfrequenz auf 2 kHz erreichen. Die Interferenz-OH-Konzentration beträgt dann noch etwa  $0.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse für die OH-Nachweisempfindlichkeit, die OH-Nachweisgrenze und die Interferenz-OH-Konzentration für den Betrieb des neuen Instruments am Boden mit 8.5 kHz bzw. 2 kHz Pulswiederholfrequenz des Lasers zusammen.

Tabelle 6.1: Anwendbarkeit des neuen LIF-Instruments am Boden zur OH-Messung mit 0.75 mm Düsendurchmesser, 70 m<sup>3</sup>/h Pumpensaugvermögen, 3.6 hPa Zellendruck. Für die Interferenz sind  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.5\%$  und  $\langle \text{O}_3 \rangle = 40$  ppb angenommen. Angegeben sind die OH-Nachweisempfindlichkeit, die  $2\sigma$ -OH-Nachweisgrenze für eine Gesamtmesszeit von 45 s (25 s on-Resonanz) und die Interferenz-OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{Int}}$ .

<i>PWF</i>	<i>C</i> <sub>OH</sub>	<i>NWG</i> <sub>OH</sub>	<i>[OH]</i> <sub>Int</sub>
kHz	cts · (mW · s · 10 <sup>6</sup> OH cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>	10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>
8.5 (30 mW)	0.32	0.20	1.00
2.0 (10 mW)	0.32	0.40	0.10

## 6.2 Messungen in der freien Troposphäre

Die meisten Charakterisierungsmessungen wurden bei einem Zellendruck von 3.6 hPa durchgeführt. Die Feuchte wurde auf typische Außenluftwerte, wie sie am Boden herrschen, eingestellt. Um die Anwendbarkeit des neuen Systems im Flug abzuschätzen, werden die Ergebnisse der Bodenmessungen mit Hilfe der in Kapitel 4 und 5 entwickelten Modelle auf eine Flughöhe von 10 km übertragen. Für die Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze müssen dazu die Abnahme der Wasserdampfkonzentration mit der Höhe und die Abnahme des Zellendrucks mit dem Außendruck bei konstantem Saugvermögen der Pumpe berücksichtigt werden. Da in den Charakterisierungsmessungen der Zellendruck durch die Variation des Düsendurchmessers geändert wurde, sind die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Unterschiede zwischen Düsenvariation und Außendruckvariation zu beachten. Die Ergebnisse der Charakterisierungsmessungen sind daher am besten auf eine andere Anwendungshöhe übertragbar, wenn der Zellendruck dort dem Zellendruck bei den Testmessungen entspricht. Um einen Zellendruck von 3.6 hPa in einer Höhe von 10 km zu erreichen muss dafür bei einem Saugvermögen von 70 m<sup>3</sup>/h eine Düse mit 1.4 mm Durchmesser gewählt werden.

Die OH-Konzentration zeigt in der freien Troposphäre im Vergleich zum Luftdruck nur eine relativ kleine Änderung mit der Höhe. Nach Messungen, die von Ren et al. (2008) über Nordamerika und dem Atlantik durchgeführt wurden, liegt in 10 km eine Konzentration von etwa  $5 \cdot 10^6$  cm<sup>-3</sup> vor. Sie ist damit ähnlich hoch wie die in Bodennähe gemessene Konzentration.

### 6.2.1 OH-Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze

Durch die Wahl einer Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 1.4$  mm und dem daraus resultierenden Zellendruck von 3.6 hPa in 10 km Höhe, ändert sich die OH-Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu den Charakterisierungsmessung am Boden durch das günstigere Expansionsverhältnis in der Höhe und durch die Abnahme der Außentemperatur und der Wasserdampfkonzentration (siehe Abbildung 4.11).

Die beiden in Abbildung 4.12 gezeigten Modellverläufe für die Zellendruckänderung

durch Höhen- bzw. Düsenvariation bei  $p_{\text{Zelle}} = 3.6 \text{ hPa}$  geben direkt den Skalierungsfaktor vor, mit dem die am Boden gemessene Empfindlichkeit auf eine Flughöhe von 10 km (bei gleichem Zellendruck) übertragen werden kann. Damit folgt aus  $C_{\text{OH}}^{\text{Boden}} = 0.32 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  und dem ermittelten Skalierungsfaktor von 3.5 eine OH-Nachweisempfindlichkeit von  $C_{\text{OH}} \approx 1.1 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$ . Die resultierende  $2\sigma$  Nachweisgrenze für 45 s Messzeit (25 s on-Resonanz) beträgt dann  $NWG_{\text{OH}} \approx 0.06 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (bei 40 mW UV-Leistung).

### 6.2.2 Interferenz

In Abschnitt 5.2 wurde bereits der erwartete Verlauf der Interferenz-OH-Konzentration aufgrund des Wasserdampf- und Ozonverlaufs mit der Höhe berechnet. Dort wurde gezeigt (Abb. 5.2), dass abhängig vom gewählten Düsendurchmesser bei konstantem Saugvermögen der Pumpe insgesamt mit einer Abnahme der Interferenz-OH-Konzentration bis in eine Höhe von 10 – 14 km gerechnet werden kann. Anhand der Modellrechnungen wäre in 10 km Höhe bei einem Zellendruck von 3.6 hPa ( $d_{\text{Düse}} = 1.4 \text{ mm}$ ) mit 8.5 kHz Pulswiederholfrequenz, 30 mW UV-Leistung und  $70 \text{ m}^3/\text{h}$  Saugvermögen der Pumpe mit einer Interferenz-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{Int}} = 0.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  zu rechnen, die deutlich unter den erwarteten, minimalen Außenluftkonzentrationen von  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$  liegt. Damit würde die Ozon-Wasser-Interferenz keine Rolle für die Außenluft-OH-Messungen spielen.

Anhand der Charakterisierungsmessungen (Abschn. 5.3) kann die zu erwartende Interferenz-OH-Konzentration auch unabhängig vom Modell bestimmt werden. In 10 km Höhe liegt das Ozonmischungsverhältnis im Mittel bei 130 ppb, die absolute Feuchte bei 0.007% (COESA, 1976). Aus den Charakterisierungsmessungen folgt nach Gleichung (5.19) bei 8.5 kHz PWF, 30 mW Laserleistung und 95 ppb Ozon für 0.007% absolute Feuchte ein Interferenzsignal von  $S_{\text{OH}}(95 \text{ ppb O}_3) = (0.18 \pm 0.02) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}$ . Zwar wurde die zugrunde liegende Wasserdampfabhängigkeit bei 6 hPa Zellendruck aufgenommen, dennoch kann der Verlauf der Regression für eine Abschätzung der Interferenz bei 3.6 hPa Zellendruck herangezogen werden. Fraglich ist allerdings die Herkunft des Achsenabschnitts und ob dieser ozon- und höhenunabhängig ist. Da die Wasserdampfabhängigkeit bei sehr niedriger absoluter Feuchte maßgeblich durch den Achsenabschnitt definiert wird, liefert das gemessene Signal eine obere Grenze für die zu erwartende Interferenz. Zusammen mit der gemessenen Abhängigkeit des Interferenzsignals vom Ozonmischungsverhältnis (siehe Abbildung 5.4 und Gleichung (5.18)) folgt ein Interferenzsignal in 10 km Höhe von  $S_{\text{OH}} = (0.25 \pm 0.03) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s})^{-1}$ . Dies entspricht einer Interferenz-OH-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{Int}} \approx 0.23 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Diese Konzentration liegt noch im Bereich der zu erwartenden Außenluft-OH-Konzentrationen und würde eine Messung stören. Der Effekt ist allerdings schon deutlich geringer als es mit gleichen Instrumentbedingungen bei Bodenmessungen der Fall wäre.

Im Vergleich zur modellierten Interferenz-OH-Konzentration liegt die aus den Charakterisierungsmessungen bestimmte Konzentration etwa einen Faktor 50 höher. Grund ist die Unsicherheit in der gemessenen Wasserabhängigkeit des Interferenzsignals. Wird analog zur Betrachtung am Boden die Pulswiederholfrequenz auf 2 kHz reduziert, verschlechtert sich die Nachweisgrenze auf  $NWG_{\text{OH}} = 0.11 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Die Interferenz wird gleichzeitig um einen Faktor 10 reduziert und liegt damit wieder deutlich unter der erwarteten minimalen

Außenluftkonzentration und unterhalb der Nachweisgrenze, selbst mit Berücksichtigung der gemessenen Wasserabhängigkeit des Interferenzsignals.

### 6.2.3 Zusammenfassung Anwendbarkeit in der freien Troposphäre

Die Übertragung der am Boden gemessenen Nachweisempfindlichkeit und Nachweisgrenze auf die in 10 km zu erwartenden Bedingungen anhand des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Modells zeigt, dass mit einer Nachweisempfindlichkeit von  $C_{\text{OH}} \approx 1.1 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  und einer Nachweisgrenze von  $NWG_{\text{OH}} = 0.11 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (bei 2 kHz PWF) auch in der oberen Troposphäre interferenzfreie OH-Messungen mit dem neuen Instrument möglich sind. Dabei ist zu beachten, dass die Betriebsparameter (Düsendurchmesser, Saugvermögen der Pumpe und Pulswiederholfrequenz) an den Höhenbereich angepasst werden sollten, in dem das Instrument hauptsächlich eingesetzt werden soll. So kann die Empfindlichkeit maximiert und die Interferenz minimiert werden. Für den Fall, dass die theoretisch abgeschätzte Interferenz-OH-Konzentration in 10 km Höhe eher zutreffend ist, als die aus der möglicherweise fehlerhaft ermittelten Wasserdampfabhängigkeit, ist die Reduzierung der Pulswiederholfrequenz auf 2 kHz und damit die Reduzierung der Nachweisgrenze unter Umständen nicht nötig, um die Interferenz unterhalb der zu erwartenden Außenluft-OH-Konzentrationen zu halten. Dieser Punkt muss in weiteren Messungen genauer untersucht werden. In Tabelle 6.2 sind die beschriebenen Ergebnisse zur Anwendung des Instruments in 10 km Flughöhe mit 8.5 kHz und 2 kHz PWF zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Anwendbarkeit des neuen LIF-Instruments zur OH-Messung in 10 km Flughöhe mit 1.4 mm Düsendurchmesser, 70 m<sup>3</sup>/h Saugvermögen der Pumpe, 3.6 hPa Zellendruck. Für die Interferenz wurden  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 0.007\%$  und  $\langle \text{O}_3 \rangle = 130 \text{ ppb}$  sowie die gemessenen Abhängigkeiten des Interferenzsignals von diesen Größen angesetzt. Angegeben sind die OH-Nachweisempfindlichkeit, die  $2\sigma$  OH-Nachweisgrenze für 45 s Gesamtmesszeit (25 s on-Resonanz) und die Interferenz-OH-Konzentration.

<i>PWF</i>	$C_{\text{OH}}$	$NWG_{\text{OH}}$	$[\text{OH}]_{\text{Int}}$
kHz	$\text{cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$	$10^6 \text{ cm}^{-3}$	$10^6 \text{ cm}^{-3}$
8.5 (30 mW)	1.10	0.06	0.25
2.0 (10 mW)	1.10	0.11	0.03

## 6.3 OH-Kalibrierung im Flug

Um die Änderung der OH-Nachweisempfindlichkeit bei Flugeinsätzen zu überprüfen, ist im OH-Einlasssystem eine Kalibriereinheit integriert, die OH-Radikale durch die Photolyse von Wasserdampf bei 185 nm erzeugt (siehe Abschnitt 3.3.2). Die Anwendbarkeit dieser Methode wird durch die Abnahme der Wasserdampfkonzentration mit der Flughöhe beschränkt, da



sie nur so lange genutzt werden kann, wie mehr OH-Radikale in der Quelle erzeugt werden als bereits in der Außenluft vorliegen.

Die von der UV-Einheit erzeugte OH-Konzentration ist über Gleichung (2.22) gegeben und wird bestimmt durch die Wasserdampfkonzentration, den Wasserabsorptionsquerschnitt bei 185 nm ( $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ ), die OH-Quantenausbeute ( $\Phi_{\text{OH}}$ ). Zudem sind die Belichtungszeit ( $t_{\text{rad}}$ ), die der Aufenthaltszeit des Gas im Beleuchtungsvolumen entspricht, und der Photonenfluss der Lampe bei 185 nm ( $F$ ) relevant:

$$[\text{OH}]_{\text{UV-Einheit}} = [\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{OH}} F t_{\text{rad}}.$$

Der Strahlungsfluss der Lampe wird von einem Photomultiplier überwacht. Dieser ist nicht absolut kalibriert, so dass  $F$  nicht direkt bestimmt werden kann. Die Belichtungszeit  $t_{\text{rad}}$  ist abhängig von der Geschwindigkeit der Gasströmung in der Beleuchtungszone. Das Produkt  $F \cdot t_{\text{rad}}$  kann durch eine Ozonmessung bestimmt werden (siehe auch Abschnitt 2.2.6), da von der Lampe parallel zum Wasserdampf auch Sauerstoff photolysiert wird. Mit einer Messung der Ozonproduktion der UV-Einheit am Boden konnte das Produkt  $F \cdot t_{\text{rad}}$  bei einem Gasfluss von 20 slm (entspricht  $v_{\text{Gas}} = 1.3 \text{ m/s}$ ) abgeschätzt werden mit  $F \cdot t_{\text{rad}} = 4.3 \cdot 10^{11} \text{ Photonen/cm}^2$ . Daraus resultiert am Boden bei  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 0.8\%$  eine von der Einheit produzierte OH-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{UV-Einheit}} \approx 2.9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

Bei einem Flugeinsatz ist die Belichtungszeit  $t_{\text{rad}}$  deutlich kürzer. Bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 250 m/s beträgt die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Einlasssystems etwa 25 m/s. Die Belichtungszeit  $t_{\text{rad}}$  ist daher um etwa einen Faktor 19 reduziert. Am Boden ergäbe sich damit unter der Annahme, dass sich das Flugzeug mit 250 m/s bewegt, eine OH-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{UV-Einheit}} = 1.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . In der freien Troposphäre ist zusätzlich zur höheren Strömungsgeschwindigkeit noch die Abnahme der Wasserdampfkonzentration mit der Höhe für die OH-Bildung in der UV-Einheit relevant. Zudem kann der Strahlungsfluss  $F$  mit der Höhe größer werden, da die Absorption durch Sauerstoff abnimmt.

Im Folgenden wird eine konstante Fluggeschwindigkeit von 250 m/s angenommen und die mögliche Änderung des Strahlungsflusses mit der Höhe vernachlässigt. Abbildung 6.1 zeigt den berechneten Verlauf der produzierten OH-Konzentration in Abhängigkeit der Höhe unter Berücksichtigung der Wasserdampfabnahme nach (COESA, 1976). Die rote Kurve in Abb. 6.1 zeigt das Verhältnis aus produzierter OH-Konzentration zur erwarteten Außenluft-OH-Konzentration nach Ren et al. (2008). Die Abschätzung zeigt, dass das Verhältnis aus produzierter OH-Konzentration zur Außenluft-OH-Konzentration bis in eine Höhe von etwa 9 km größer als Eins ist. Bis in diese Höhe kann die UV-Einheit daher voraussichtlich zur Kalibrierung genutzt werden. In 10 km Höhe ist die produzierte OH-Konzentration bereits 20% geringer als die von Ren et al. (2008) in dieser Höhe im Mittel gemessene Außenluftkonzentration. Die tatsächliche maximale Anwendungshöhe hängt allerdings von der tatsächlichen Fluggeschwindigkeit und der Außenluft-OH-Konzentration ab. Flugtests mit der UV-Einheit, mit denen die theoretischen Abschätzungen überprüft werden können, stehen noch aus.

Die UV-Einheit kann aufgrund des eingeschränkten Nutzungsbereichs nicht die alleinige Kalibriermöglichkeit des neuen Instruments sein. Zusätzlich sind Kalibrierungen am Boden nötig, bei denen die Abnahme des Außendrucks mit der Höhe simuliert werden kann. Eine Kalibrierquelle, die eine Kalibrierung bei reduziertem Außendruck am Boden ermöglicht, wird derzeit von der ZAT am Forschungszentrum Jülich gebaut.

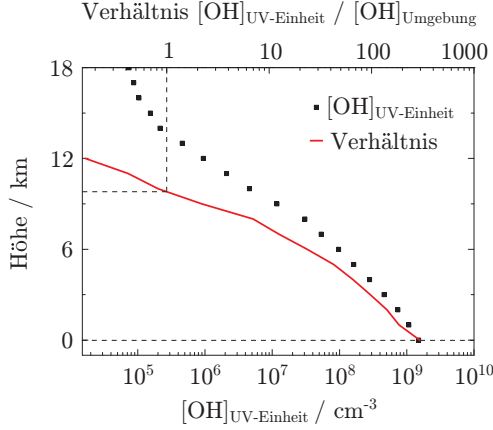


Abbildung 6.1: Höhenabhängigkeit der von der UV-Einheit produzierten OH-Konzentration  $[\text{OH}]_{\text{UV-Einheit}}$  und Verhältnis zur Außenluft-OH-Konzentration (rote Kurve). Für die Abschätzung wird eine konstante Fluggeschwindigkeit von 250 m/s zwischen Boden und 18 km Flughöhe angesetzt. Die Außenluft-OH-Konzentration ist entnommen aus Ren et al. (2008). Bis in 9 km Höhe ist die Funktionalität der Kalibrierung nach dieser Abschätzung gegeben, darüber wird das Verhältnis zwischen Außenluft-OH-Konzentration und produzierter OH-Konzentration kleiner als Eins. Weitere Informationen siehe Text.

Die hier beschriebene Abschätzung zur Anwendbarkeit der UV-Einheit zwecks Kalibrierung im Flug zeigt, dass eine Kalibrierung des  $\text{HO}_2$ -Kanals mit dieser Methode generell nicht sinnvoll wäre. Die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen in der Atmosphäre liegen am Boden etwa einen Faktor 100 und in einer Höhe von 12 km noch einen Faktor 10 über den OH-Konzentrationen (Ren et al., 2008). Da von der UV-Einheit OH und  $\text{HO}_2$  in gleicher Menge produziert werden, wird keine  $\text{HO}_2$ -Konzentration erreicht, die weit genug über der  $\text{HO}_2$ -Konzentration der Umgebungsluft liegt. Aus diesem Grund wurde auf eine UV-Einheit für den  $\text{HO}_2$ -Einlass verzichtet (siehe Abschnitt 3.3.3).

## 6.4 Generelle Anwendbarkeit des neuen LIF-Instruments

Das neue LIF-Instrument stellt ein mobiles, modulares System dar, das flexibel an verschiedene Anwendungsbereiche und Messaufgaben angepasst werden kann.

Sofern kein Einlassrohr benötigt wird, z. B. bei der Anwendung am Boden oder auf dem Zepelin, kann das Instrument mit den bisher verwendeten Zellen des Typs I (Abb. 4.1) betrieben werden. In diesem Fall ist eine hohe Nachweisempfindlichkeit bei, wie bisher, geringer Ozon-Wasser-Interferenz zu erwarten. Das Modell liefert für die OH-Nachweisempfindlichkeit bei Nutzung des Zellentyps I einen Wert von  $C_{\text{OH}} \approx 0.52 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$ . Diese Empfindlichkeit entspricht in etwa der Empfindlichkeit die für die Messzellen des Typs II unter gleichen äußeren Bedingungen berechnet wird ( $0.46 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$ ). Der Grund liegt darin, dass der Wegfall der Radikalverluste im Einlassrohr durch das kleinere Beobachtungsvolumen und den Filter zur Sonnenlichtunterdrückung in etwa wieder kompensiert wird. Die Empfindlichkeit ist aber dennoch höher, als bei den zuletzt verwendeten Instrumentausführungen (siehe Abschn. 6.1.1).

Auf dem Flugzeug HALO, oder z. B. auch zur Adaption an Messkammern (siehe Kapitel 7.1), müssen bzw. können die Messzellen des Typs II genutzt werden. Bei Flugeinsätzen

können die Betriebsparameter wie Düsendurchmesser, Saugvermögen der Pumpe oder Puls-wiederholfrequenz des Lasers so gewählt werden, dass eine hohe Nachweisempfindlichkeit bei geringem Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz möglich sein sollte. Die In-Flug-Kalibrierung kann dabei voraussichtlich bis in eine Flughöhe von 9 km genutzt werden, um die Änderungen der Nachweisempfindlichkeit mit der Flughöhe zu überprüfen.

Mit Hilfe der theoretischen Modelle zur Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit (Kap. 4) und des Einflusses der Ozon-Wasser-Interferenz (Kap. 5) können die Betriebsbedingungen des Instruments vor Flugeinsätzen bezüglich maximaler Empfindlichkeit, Auslegung des gewünschten Empfindlichkeitsbereichs in Abhängigkeit der Flughöhe und gleichzeitiger Minimierung der Interferenzeinflusses optimiert werden.

Neben den ersten Flugtests auf HALO steht noch die Charakterisierung des HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub>-Kanals aus. Dieser zweite Messkanal muss unter den gleichen Gesichtspunkten bzgl. Nachweisempfindlichkeit und Interferenz unter Einfluss von Höhenänderungen untersucht werden, wie es in dieser Arbeit für den OH-Messkanal beschrieben wird.

## Messungen an der Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer

Der ursprünglich geplante Einsatz des neuen LIF-Instruments auf dem Forschungsflugzeug HALO konnte im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Aufgrund unvorhergesehener Verzögerungen bei der Bereitstellung und Zulassung des modifizierten Flugzeugs, wurde die geplante OMO-Messkampagne auf Sommer 2013 verschoben.

Als Alternative wurden Messungen mit dem neuen Instrument an der Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer (kurz JPAC für Jülicher Plant Aerosol Atmosphere Chamber) durchgeführt, um das neue Instrument durch zusätzliche Messungen weiter zu charakterisieren und die allgemeine Leistungsfähigkeit unter normalen Messbedingungen zu testen. Durch die langen Einlassrohre ist das neue Instrument deutlich besser für einen Einsatz an der JPAC geeignet als das bisherige LIF-Instrument, da die vorhandenen Flanschöffnungen im Boden der Kammer direkt für den Einbau der Zellen und eine Probennahme im ausreichenden Abstand zum Kammerboden genutzt werden können. Zusätzlich ermöglicht die kompakte und modulare Bauweise des Instruments einen sehr einfachen Aufbau an der Kammer.

An der JPAC wird die OH-Konzentration in der Kammer indirekt über den Abbau von Cyclohexan bestimmt. Neben einem generellen Langzeittest des LIF-Instruments steht vor allem der Vergleich der direkten LIF-Methode mit der indirekten OH-Bestimmung aus dem Cyclohexanabbau im Fokus des Interesses bei den hier vorgestellten Experimenten.

Zusätzlich werden erste Messungen mit dem LIF-Instrument zur Abhängigkeit der OH-Konzentration vom Isopren- und  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis in der Kammer durchgeführt. Motivation für diese Messungen ist der Zusammenhang zwischen OH-Radikalen, der Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) und deren Einfluss auf die Bildung organischer Aerosole. Die Nukleationsrate und damit die Bildung organischer Aerosole in einem Luftgemisch steht in Verbindung mit der Oxidation flüchtiger organischer biogener Substanzen, die z. B. von Bäumen emittiert werden (Kulmala et al., 2004; Mentel et al., 2009; Tunved et al., 2006). Von Mentel et al. (2009) wurde mit Messungen an der JPAC gezeigt, dass es (unter den dort beschriebenen Bedingungen) unter Beteiligung von OH-Radikalen zur Bildung neuer Partikel aus Monoterpen- und Sesquiterpen-Emissionen verschiedener Pflanzenspezies kommt. Trotz Ozonkonzentrationen von bis zu 80 ppb reichte die Ozonolyse von Sesquiterpenen und Monoterpenen in den beschriebenen Experimenten nicht aus, um die

Partikelbildung zu initiieren. Von Kiendler-Scharr et al. (2009) wurde ebenfalls durch Messungen an der JPAC gezeigt, dass die Bildung neuer Partikel aus den VOC-Gemischen von Pflanzenemissionen durch Isopren unterdrückt wird. Es wurde insbesondere beobachtet, dass die indirekt bestimmte OH-Konzentration mit zunehmender Isoprenkonzentration abnimmt und diese OH-Reduktion wahrscheinlich für die Nukleationsunterdrückung verantwortlich ist. Dagegen wurde bei Feldexperimenten beobachtet, dass atmosphärisches OH in Gegenwart hoher Isoprenkonzentrationen über Waldgebieten in viel geringerem Umfang abnimmt, als von Modellen vorausgesagt wird (siehe z.B. Hewitt et al., 2010; Kubistin et al., 2010; Lelieveld et al., 2008; Martinez et al., 2010; Ren et al., 2008; Tan et al., 2001). Als mögliche Ursache wird eine bisher unbekannte Rezyklierung von OH-Radikalen beim Isoprenabbau vermutet, an der NO nicht beteiligt ist (Lu et al., 2011; Peeters und Muller, 2010; Stavrou et al., 2010).

Mit Hilfe der LIF-OH-Messungen wird untersucht, inwieweit der in der Kammer beobachtete Cyclohexanabbau Änderungen der OH-Konzentration durch die Zugabe von VOCs in die Kammer richtig wiedergibt. Des weiteren wird durch direkte Messungen überprüft, ob die Zugabe von Isopren in die Kammer tatsächlich zu einer Abnahme der OH-Konzentration führt. Dabei stehen zunächst die relativen Änderungen der OH-Konzentration im Interesse. Eine Interpretation der absoluten OH-Daten ist schwierig, da die räumliche Verteilung der OH-bildenden UV-Strahlung nicht genau genug bekannt ist, und die zur Interpretation notwendigen Spurengasmessungen nicht immer vollständig zur Verfügung standen.

### 7.1 Die Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer

Die Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer besteht aus drei Glaskammern, von denen für die hier beschriebenen Experimente zwei Kammern genutzt wurden. Abbildung 7.1 zeigt eine schematische Darstellung des Systems. Die Pflanzenkammer (PK) nimmt die Probenpflanzen auf, deren VOC-Emissionen in die Reaktionskammer (RK) geleitet werden. In der Reaktionskammer wird, unter Zugabe von Wasserdampf, Ozon und UV-Strahlung, die Oxidation des VOC-Gemischs untersucht. Alternativ kann die Reaktionskammer von der Pflanzenkammer entkoppelt und direkt an verschiedene VOC-Quellen angeschlossen werden. Jede Kammer befindet sich in einem klimatisierten Gehäuse, das zwischen 10°C und 50°C auf  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  temperiert werden kann. Die Kammern werden als kontinuierlich durchmischte Rührkesselreaktoren betrieben, die Durchmischung geschieht über Teflonventilatoren in den Kammern.

Die Reaktionskammer, in der die OH-Messungen durchgeführt wurden, hat einen Durchmesser von 100 cm, ein Volumen von  $1.45\text{ m}^3$  und ein Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von etwa  $4.9\text{ m}^{-1}$ . Bei den im Folgenden beschriebenen Experimenten betrug die Durchmischungszeit ca. 2 Minuten, die Aufenthaltszeit etwa 1 Stunde. Für die Beleuchtung der Reaktionskammer und der Pflanzenkammer stehen 12 HQI-Entladungslampen (Osram) mit jeweils 400 W zur Verfügung, die sich außerhalb der Glaskammern befinden. Die Lampen simulieren das Sonnenlichtspektrum. Die kurzwelligste Strahlung, die noch in die Kammer gelangt, hat eine Wellenlänge von  $\lambda = 350\text{ nm}$ . Wellenlängen oberhalb von 750 nm werden mit Infrarotfiltern abgeblockt. An der Reaktionskammer sind in der Regel zwei Lampen durchgängig eingeschaltet, die resultierende  $\text{NO}_2$ -Photolysefrequenz beträgt etwa

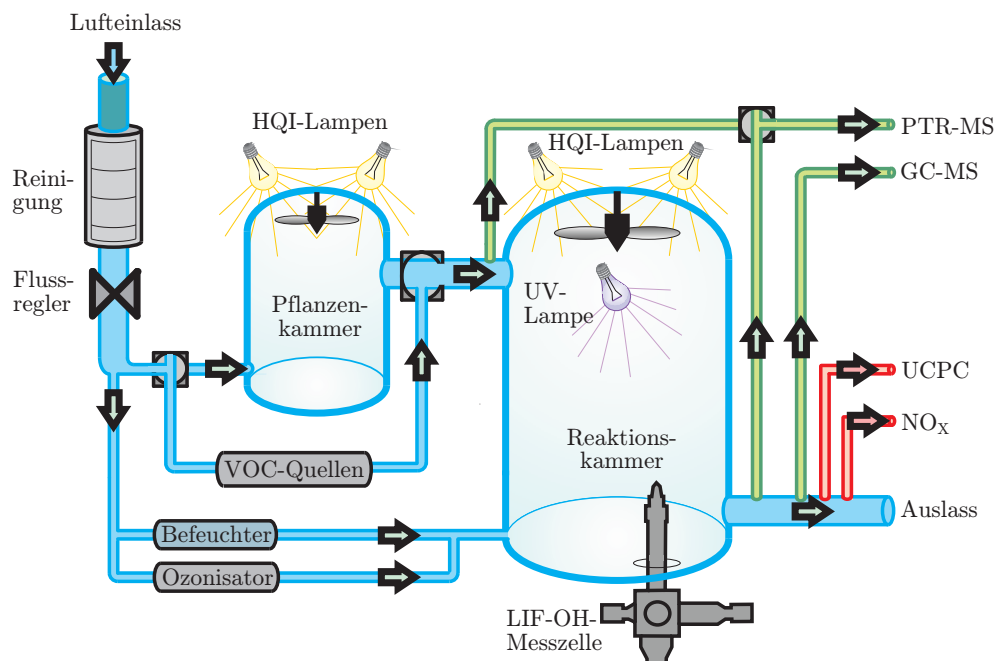


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Systems aus Pflanzen- und Reaktionskammer. Die Reaktionskammer kann direkt mit gereinigter Außenluft versorgt werden, in der Feuchte, Ozon und VOC-Konzentrationen eingestellt werden können. Alternativ kann die Pflanzenkammer (PK) an die Reaktionskammer (RK) gekoppelt werden, um VOC-Gemische realer Pflanzenemissionen in die Reaktionskammer zu bringen. Das angeschlossene GC-MS-System misst am Reaktionskammerausgang, das PTR-MS wird regelmäßig zwischen Kammerein- und Ausgang umgeschaltet. Abbildung nach Mentel et al. (2009).

$j(\text{NO}_2) = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . An der Pflanzenkammer werden die HQI-Lampen dazu genutzt Tagesgänge zu simulieren.

In der Reaktionskammer wird zur OH-Erzeugung eine Quecksilberdampfampe (Philips, TUV 40 W), im Folgenden als UV-Lampe bezeichnet, genutzt, die sich in der Glaskammer befindet. Die UV-Lampe hat eine intensive Emissionslinie bei 254 nm und eine weitere, deutlich schwächere Emissionslinie bei 365 nm. Sie wird von zwei Glasrohren abgeschirmt, die gegeneinander verschoben werden können. Durch die Wahl des Abstands zwischen den beiden Rohren wird die Intensität der UV-Strahlung reguliert, dabei wird allerdings auch die räumliche Strahlungsverteilung verändert. Bei den hier vorgestellten Experimenten ist der Abstand der Glasabschirmungen konstant gehalten worden. Die UV-Lampe befindet sich direkt unterhalb des Teflonventilators in etwa 60 cm Abstand zur Kammerdecke und 107 cm zum Kammerboden.

Die Luftversorgung der Kammern erfolgt über Außenluft, die in einem Lufttrockner (KEA 70, Zander Aufbereitungstechnik) und einem Palladiumkatalysator (Betriebstemperatur 400°C) gereinigt wird. Die VOC-Mischungsverhältnisse für Einzelsubstanzen größer C<sub>5</sub> in

der Kammer liegen nach dieser Aufbereitung unterhalb der Nachweisgrenze des angeschlossenen GC-MS-Instruments ( $<1$  ppt). Das CO-Mischungsverhältnis beträgt etwa 15 ppb,  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse liegen unterhalb von 100 ppt. Ohne Zugabe von  $\text{NO}_x$  beträgt das HONO-Mischungsverhältnis etwa 10 – 20 ppt (Häseler, 2010; Schimang et al., 2006).

Bei den hier vorgestellten Experimenten wurde die Reaktionskammer immer über zwei getrennte Luftströme versorgt, von denen einer, je nach Experimentausführung, entweder durch die Pflanzenkammer oder über die VOC-Quellen geführt wurde. Mit dem zweiten Luftstrom wurden Luftfeuchte und Ozonmischungsverhältnis in der Reaktionskammer eingestellt. Beide Flüsse waren in der Regel gleich groß, bei einem Gesamtfluss von etwa  $F = 28$  slm. Die Reaktionskammer wurde bei  $15^\circ\text{C}$  und etwa 65% relativer Feuchte betrieben, das Ozonmischungsverhältnis wurde so eingestellt, dass es bei ausgeschalteter UV-Lampe 100 ppb in der Reaktionskammer betrug.

Neben der LIF-OH-Messzelle waren an der Kammer ein PTR-MS-System (high sensitivity PTR-MS, Fa. Ionicon) und ein GC-MS-System (GC mit Thermodesorptionssystem, GC = Agilent 6890, MS = HP5973) zur VOC-Messung sowie ein  $\text{NO}_x$ -Messgerät (ECO Physics CLD 780 TR) angeschlossen. Die Probenentnahmeleitung des PTR-MS-Instruments wurde regelmäßig zwischen Reaktionskammerein- und ausgang umgeschaltet, um sowohl Eingangs- als auch Ausgangs-VOC-Konzentrationen bestimmen zu können. Mit dem GC-MS-System wurde im Wesentlichen die Cyclohexanmessung zur indirekten OH-Bestimmung durchgeführt, wofür das System kontinuierlich am Reaktionskammerausgang gemessen hat. Am Kammerausgang wurden zudem das Ozonmischungsverhältnis (Thermo Environmental Instruments, TE49) sowie relative Feuchte (Vaisala) und Taupunkt (Walz, Taupunktspiegel MTS-MK-1) der Kammerluft gemessen. Für die Messung der Partikelzahlen wurde ein Kondensationspartikelzähler (UCPC für Ultrafine Condensation Particle Counter, TSI 3025A) am Reaktionskammerausgang genutzt. Nicht direkt gemessene Größen wie Photolysefrequenzen, CO oder HONO wurden indirekt bestimmt oder aus früheren Kammermessungen bei gleichen Betriebsbedingungen übernommen.

Eine detailliertere Beschreibung der angeschlossenen Messgeräte und Kammereigenschaften ist in Mentel et al. (2009) zu finden. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die an der Reaktionskammer angeschlossenen Instrumente während der LIF-Messphase.

## 7.2 Experimentelle OH-Bestimmung

Im Folgenden wird der Aufbau des neuen LIF-Instruments an der Pflanzenkammer und die indirekte OH-Messmethode mit dem GC-MS-System beschrieben.

### 7.2.1 LIF-Instrument

Aufgrund der geringen Stellplatzfläche in der Klimakammer 1, in der sich die Reaktionskammer befindet, spielte die Modularität des neuen Instruments eine wichtige Rolle für die einfache Platzierung an der JPAC. Abbildung 7.2 zeigt schematisch, wo welche Komponenten des Instruments untergebracht waren.

Das Laserrack befand sich in der Klimakammer 2 neben der Pflanzenkammer. HALO-Rack

Tabelle 7.1: Liste der Instrumente, die während der LIF-Messungen an der Reaktionskammer (RK) betrieben wurden.

Instrument	Messgröße	Anschluss
LIF	OH	RK
Photometer (Thermo Enviromental)	O <sub>3</sub>	RK-Ausgang
Chemielumineszenz (ECO Physics CLD 780 TR)	NO, NO <sub>2</sub>	RK-Ausgang
GC-MS (Agilent 6890)	Cyclohexan	RK-Ausgang
PTR-MS (Ionicon)	VOCs (Isoprene, Monoterpene)	RK-Eingang und Ausgang
Taupunkhygrometer (Walz, MTS-MK-1)	Taupunkt	RK-Ausgang
Vaisala	relative Feuchte	RK-Ausgang
Partikelzähler (UCPC TSI 3025A)	Partikelzahlen	RK-Ausgang

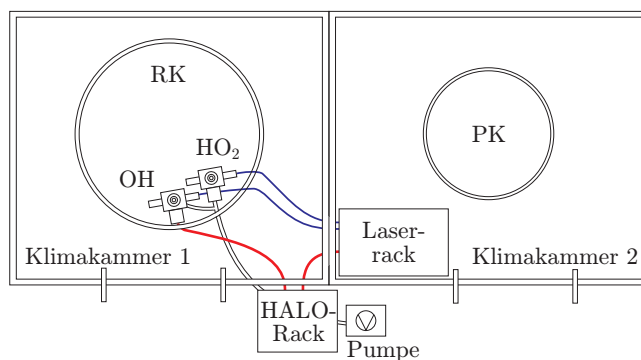


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des LIF-Instrumentenaufbaus an der JPAC. Exemplarisch sind einige Verbindungen zwischen den Subsystemen eingezeichnet (blau: UV-Fasern, rot: Signalleitungen, schwarz: Vakuumleitung)

und Vakuumpumpe (Edwards EPX500L) standen vor den Klimakammern, die Messzellen wurden direkt unter der Reaktionskammer angebracht. Zwischen Laserrack und Messzellen verliefen zwei je 6 m lange Lichtleiter. Weitere Verbindungen für Signale und Spannungsversorgungen verliefen zwischen Messzellen und HALO-Rack, sowie zwischen Laserrack und HALO-Rack. Die Vakuumpumpe war über eine ca. 4 m lange Vakuumleitung (Leybold KF50) mit den beiden Messzellen verbunden.

Die langen Einlassrohre der Messzellen mit ihren Bayonettverschlüssen (s. Abb. 3.4 und 3.6)



ermöglichten eine einfache Adaption der Zellen an die im Kammerboden vorhandenen Teflonflansche. Der Abstand zwischen Kammerboden und OH-Düse betrug etwa 200 mm. Alle in die Reaktionskammer ragenden Teile wurden mit Teflonband umwickelt, um Kontakt von  $O_3$  oder VOCs mit den Aluminiumoberflächen zu vermeiden. Aufgrund der Flanschpositionen konnten die Zellen nicht mittig in der Kammer angebracht werden. Der Abstand der Düsen zur Kammerwand betrug 18 cm (bei 100 cm Kammerdurchmesser). Abbildung 7.3 zeigt die Einbausituation der Zellen an bzw. in der Reaktionskammer.

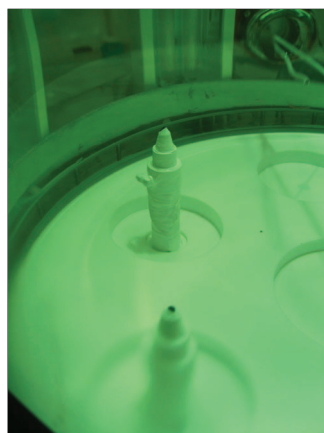
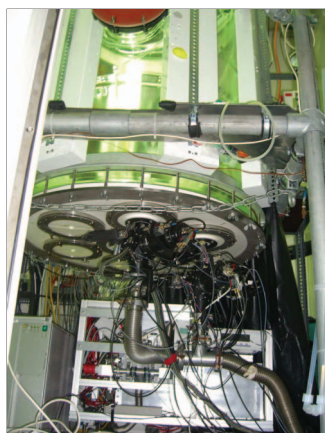


Abbildung 7.3: Einbau der LIF-Messzellen in der Reaktionskammer. **Links:** Außenansicht von schräg unten mit der OH-Messzelle (vorne) und der HO<sub>2</sub>-Messzelle (hinten). **Rechts:** Blick in die Reaktionskammer (entgegengesetzt zum linken Bild). Hinten das OH-Einlassrohr, vorne das HO<sub>2</sub>-Einlassrohr. Beide Rohre sind mit Teflon umwickelt, um Kontakt von  $O_3$  oder VOCs mit den Aluminiumoberflächen zu vermeiden.

Beide Messzellen wurden mit einer Düse mit 0.6 mm Durchmesser ausgestattet und mit 0.14 slm Argon Blendenarmspülfluss gespült. Der Zellendruck in beiden Zellen betrug 6.2 hPa, der Düsenfluss pro Zelle etwa 2.5 slm. Der Laser wurde mit einer Pulswiederholfrequenz von 3 kHz betrieben und lieferte am Ausgang des Farbstofflasers etwa 40-90 mW UV-Lichtleistung. Die Lichtleistung in der OH-Messzelle lag zwischen 5-20 mW. In den vorgestellten Messungen wurden nur OH-Radikale gemessen. Die HO<sub>2</sub>-Zelle wurde zwar für spätere Experimente installiert und mitevakuiert, aber nicht für HO<sub>2</sub>-Messungen in Betrieb genommen. Die Gesamtmesszeit pro OH-Datenpunkt betrug in den vorgestellten Messungen in der Regel 210 s (davon 150 s on-Resonanz). Die Zeitauflösung des LIF-Instruments lag damit immer noch deutlich höher als die des GC-MS-Systems zur indirekten OH-Bestimmung von etwa 80 min (siehe Abschnitt 7.2.2). Die Kalibrierung der OH-Messzelle wurde außerhalb der Reaktionskammer mit der in Abschnitt 2.2.6 beschriebenen Radikalquelle durchgeführt.

Die mit dem LIF-Instrument gemessenen OH-Konzentrationen werden im Folgenden als LIF-OH-Konzentration oder kurz LIF-OH bezeichnet.

Insgesamt wurden im Zeitraum vom 11.08. bis 08.11.2010 an etwa 70 Tagen OH-Messungen mit dem neuen LIF-Instrument an der Reaktionskammer durchgeführt. Das Instrument lief dabei in der Regel 24 h am Tag, so dass die Gesamtlaufzeit ca. 1600 h betrug.

Zur Kalibrierung musste die OH-Messzelle aus der Kammer ausgebaut werden. Um die Messabläufe durch das Öffnen der Kammer nicht zu stark zu stören, wurden über die gesamte Messperiode nur fünf Kalibrierungen durchgeführt. Abbildung 7.4 zeigt den Zeitverlauf der

gemessenen OH-Nachweisempfindlichkeit während der Messperiode.

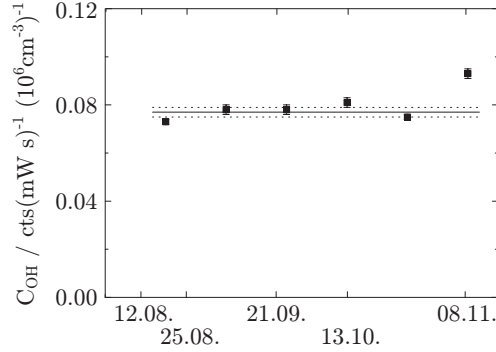


Abbildung 7.4: Übersicht über die gemessenen OH-Nachweisempfindlichkeiten  $C_{OH}$  während der Messungen an der JPAC zwischen dem 11.08. und 08.11.2010. Der Wert am 08.11.2010 liegt deutlich höher als die zuvor gemessenen Empfindlichkeiten und etwa 17% über dem Mittelwert der vorhergehenden Messperiode. Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an.

Die mittlere Empfindlichkeit beträgt  $C_{OH} = (0.077 \pm 0.002) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  (durchgezogene Linien in Abb. 7.4). Abgesehen vom letzten Datenpunkt streuen die Messungen im Rahmen ihrer Fehler um diesen Mittelwert. Die am Ende der Messphase ermittelte Empfindlichkeit liegt mit  $C_{OH} = (0.093 \pm 0.002) \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  signifikant höher als die zuletzt davor gemessene, bzw. als der Mittelwert der Messungen im Zeitraum vom 11.08. bis 13.10. Wann genau sich die Empfindlichkeit zwischen den Kalibrierungen am 13.10. und 08.11. geändert hat, lässt sich nicht feststellen. Änderungen an Parametern, die zelleninterne Eigenschaften der Nachweisempfindlichkeit wie z. B. die Fluoreszenzausbeute, die Transmission der Detektionsoptik oder die Effizienz der OH-Anregung beschreiben (Gl. (4.1)) oder von der Detektionselektronik abhängen, können ausgeschlossen werden. Veränderungen dieser Parameter hätten auch Änderungen im Interferenzsignal hervorgerufen, das (bei ausgeschalteter UV-Lampe) immer in der OH-Messzelle detektiert wurde (siehe dazu auch Kap. 5). Eine von Ozon und Laserleistung unabhängige Variation des Interferenzsignals kann aber über den angegebene Zeitraum nicht festgestellt werden. Eine Änderung der Rohrtransmission würde die Empfindlichkeit ändern, ohne Auswirkungen auf das beobachtete Interferenzsignal zu haben. Unter konstanten Kammerbetriebsbedingungen würde sich dann die Gleichgewichts-OH-Konzentration ändern (siehe Abschnitt 7.3). Aufgrund der generellen Schwankungen in der Gleichgewichts-OH-Konzentration ist es allerdings nicht ohne weiteres möglich, daraus Rückschlüsse auf die OH-Nachweisempfindlichkeit des LIF-Instruments zu ziehen. Da nicht festgestellt werden kann, wann die Änderung der Empfindlichkeit eingetreten ist, werden alle LIF-Signale zwischen dem 13.10. und 08.11. mit der am 13.10. ermittelte OH-Nachweisempfindlichkeit in OH-Konzentrationen umgerechnet.

Trotz der Abweichung am 08.11. zeigt die Zeitreihe eine gute Stabilität der Nachweisempfindlichkeit, obwohl die Zelle mehrfach aus- bzw. in die Kammer eingebaut wurde. Im Vergleich zu der in den Charakterisierungsmessungen ermittelten OH-Nachweisempfindlichkeit (siehe Abschnitt 4.4) ist die hier gemessene Empfindlichkeit um einen Faktor 3.5 - 4 geringer. Grund dafür war das deutlich niedrigere, effektive Saugvermögen der Pumpe, da OH- und HO<sub>2</sub>-Zelle mit der gleichen Pumpe evakuiert wurden. Der dadurch bedingte höhere Zellendruck und der verlangsamte Gasstrom durch die OH-Zelle führten zu einer Abnahme der Nachweisempfindlichkeit.

Das gemessene Untergrundsignal betrug im Mittel 1-1.5 cts/s und wurde vollständig durch Laserstreulicht gebildet. Bei einer Akkumulationszeit von 30 s pro Wellenlängenposition (Abfahrmuster 1-5-1, off-on-off) sowie einer mittleren Laserleistung von 10 mW folgt für die mittlere OH-Nachweisgrenze (siehe Gl. (4.24)) mit der mittleren Empfindlichkeit von  $0.077 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  und einem  $SNR = 2$

$$NWG_{\text{OH}} \approx 0.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}. \quad (7.1)$$

### 7.2.2 GC-MS-System

Bei den VOC-Oxidationsexperimenten mit OH wird die OH-Konzentration durch den Zusatz einer kleinen Menge voll-deuterierten Cyclohexans (ca. 3 ppb) indirekt bestimmt. Die kleine Cyclohexanmenge stört die OH-Bilanz aufgrund der langsamen Cyclohexan–OH–Reaktion nur in geringem Maße. Das Cyclohexan wird über einen Trägergasstrom am Reaktionskammereingang zugeführt. Aufgrund des Ventilators findet innerhalb von 2 min eine vollständige Durchmischung in der Kammer statt, die Aufenthaltszeit des Gasgemischs in der Kammer beträgt etwa 1 h. Substanzen, die eine Lebensdauer größer zwei Minuten haben, sind daher gut in der Kammer durchmischt. Dies ist für Cyclohexan mit einer Lebensdauer von etwa 1 h bei einer OH-Konzentration von  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  in der Kammer erfüllt. Daher entspricht die am Ausgang gemessene Cyclohexankonzentration der mittleren Konzentration in der Kammer.

Aufgrund der relativ langen Aufenthaltszeit der Luft in der Reaktionskammer werden nach Zu- oder Abschalten einer VOC- oder Cyclohexanzugabe bis zu 3 h benötigt bis sich die VOC- bzw. Cyclohexankonzentration in der Kammer wieder stabilisiert hat. Wird die UV-Lampe in der Reaktionskammer eingeschaltet, entstehen OH-Radikale, und die Cyclohexankonzentration nimmt durch die Reaktion mit den OH-Radikalen ab. Die Ozonolyse des Cyclohexans kann vernachlässigt werden. Unter Vernachlässigung von Wandverlusten kann nach Kiendler-Scharr et al. (2009) für Cyclohexan folgende Bilanzgleichung in der Reaktionskammer aufgestellt werden:

$$\frac{d[\text{CHEX}]}{dt} = \frac{F}{V} \cdot ([\text{CHEX}]_{\text{UV aus}} - [\text{CHEX}]_{\text{UV ein}}) - k_{\text{CHEX+OH}} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{CHEX}]_{\text{UV ein}} = 0. \quad (7.2)$$

Darin sind  $F$  der Gesamtfluss durch die Reaktionskammer,  $V$  das Kammervolumen und  $[\text{CHEX}]_{\text{UV aus}}$  bzw.  $[\text{CHEX}]_{\text{UV ein}}$  die am Kammerausgang gemessenen Cyclohexankonzentrationen bei ein- bzw. ausgeschalteter UV-Lampe. Der erste Term  $\frac{F}{V} \cdot [\text{CHEX}]_{\text{UV aus}}$  in Gl. (7.2) repräsentiert somit den Cyclohexaneintrag am Eingang der Reaktionskammer, der bei ausgeschalteter UV-Lampe mit dem gemessenen Cyclohexanaustrag am Reaktionskammerausgang identisch ist. Der zweite Term  $\frac{F}{V} \cdot [\text{CHEX}]_{\text{UV ein}}$  ist der gemessene Cyclohexanaustrag am Reaktionskammerausgang, wenn die UV-Lampe eingeschaltet ist. Die Differenz zwischen diesen beiden Transporttermen hat ihre Ursache im chemischen Abbau von Cyclohexan bei eingeschalteter UV-Lampe in der Kammer. Das Lösen der Bilanzgleichung liefert für OH somit folgende Konzentration:

$$[\text{OH}] = \frac{F}{V} \cdot \frac{[\text{CHEX}]_{\text{UV aus}} - [\text{CHEX}]_{\text{UV ein}}}{[\text{CHEX}]_{\text{UV ein}} \cdot k_{\text{CHEX+OH}}}. \quad (7.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des deuterierten Cyclohexans mit OH beträgt  $k_{\text{CHEX+OH}} = 3.12 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Atkinson, 1997; Lobachev und Rudakov, 2000).

Die aus dem gemessenen Cyclohexanabbau berechnete OH-Konzentration wird im Folgenden als GC-OH-Konzentration oder kurz GC-OH bezeichnet.

Das GC-MS-System nimmt Chromatogramme mit einem Zeitabstand von etwa 80 min auf, die Probensammelzeit beträgt ca. 50 min. Dieser Zeitabstand bestimmt die minimale Zeitauflösung der OH-Berechnung. Um die Genauigkeit zu erhöhen, werden mehrere aufeinanderfolgende Cyclohexanmessungen bei konstanten Bedingungen, jeweils mit ein- bzw. ausgeschalteter UV-Lampe gemittelt. Aufgrund der starken OH-Änderung direkt nach dem Einschalten der UV-Lampe (siehe Abb. 7.5), können in der Regel nur die Cyclohexanmessungen zur Berechnung der OH-Konzentration genutzt werden, die ab einer Zeit von etwa 1.5 – 2 h nach dem Einschalten der Lampe aufgenommen wurden. Dadurch wird die Zahl der GC-OH-Datenpunkte in der Regel auf 1-2 Punkte pro Tag reduziert. Im Unterschied zu den LIF-Daten, die Punktmessungen mit hoher zeitlicher Auflösung darstellen, liefert die GC-Methode einen über 50 Minuten und über das gesamte Kammervolumen gemittelten OH-Wert.

Die GC-Methode unterliegt generellen Einschränkungen. Aufgrund des hohen Zeitbedarfs für die OH-Bestimmung können Schwankungen in den Betriebsbedingungen der Reaktionskammer wie z. B. die VOC-Zudosierung oder die Intensität der UV-Lampe nicht zeitlich aufgelöst werden. Des Weiteren ist die beschriebene Methode bei der hier gewählten Art der Experimentdurchführung nicht dazu geeignet, OH-Radikalkonzentrationen zu bestimmen, die unabhängig von der Kammerbeleuchtung produziert werden. Dies ist z. B. bei der Ozonolyse von Alkenen der Fall. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 7.4 näher eingegangen.

## 7.3 Experimentdurchführung

In der knapp dreimonatigen Messphase wurden fünf verschiedene Experimentreihen durchgeführt. Die Kammer wurde unter Standardbedingungen kontinuierlich mit einem Strom befeuchteter und ozonhaltiger Luft versorgt. Je nach Experimentdurchführung (siehe Tabelle 7.2) wurde das gewünschte VOC in die dunkle Kammer geleitet. Nach einer Einlaufphase von ca. 3 h, was drei Aufenthaltszeiten der Luft in der Kammer entspricht, war die Kammer mit dem neuen Gasgemisch gut durchmischt. Nach dieser Zeit wurde die UV-Lampe für mehrere Stunden eingeschaltet. Die Zeit wurde in der Regel so lang gewählt, dass der etwa 1.5 – 2 h nach Einschalten der Lampe beginnende Gleichgewichtszustand, in dem sich Ozon- und OH-Konzentration nicht mehr ändern, für einige Stunden vermessen werden konnte.

Aufgrund der hohen Zeitauflösung des LIF-Instruments wurden vor allem zum Ende der Messkampagne Experimente durchgeführt, bei denen die VOC-Konzentration bei eingeschalteter UV-Lampe variiert wurde. Damit ließen sich instantan Änderungen in der OH-Konzentration durch das Einlaufen des VOCs in die Kammer beobachten (siehe Abb. 7.6).

Tabelle 7.2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimentreihen I-V.

Die in Tabelle 7.2 angegebenen Mischungsverhältnisse beziehen sich auf die dunkle Kammer ohne reaktive Verluste. Durch Einschalten der UV-Lampe bzw. reaktiven Abbau reduzieren sich diese Mischungsverhältnisse entsprechend. Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht über die Standardbedingungen, unter denen alle Experimente durchgeführt wurden. Die Angaben zu CO- und HONO-Untergrund wurden aus anderen Kammerexperimenten unter ähnlichen

## 7. MESSUNGEN AN DER JÜLICHER PFLANZEN-ATMOSPHÄRENKAMMER

Tabelle 7.2: Übersicht über die verschiedenen Experimentreihen, die an der JPAC unter Beteiligung des LIF-Instruments durchgeführt wurden.

Typ	Experiment	Mischung	Zeitraum
I	Standard	Luft 100 ppb O <sub>3</sub> * 65% rH 3 ppb Cyclohexan	01.09. - 17.09.2010
II	Isopren <sup>-</sup>	Standardmischung 1 – 100 ppb Isopren*	17.09. - 28.09.2010
III	$\alpha$ -Pinen <sup>-</sup>	Standardmischung 1 – 35 ppb $\alpha$ -Pinen*	02.11. - 08.11.2010
IV	VOC-Mischung <sup>-</sup>	Standardmischung 7.5 ppb $\alpha$ -Pinen 1 – 30 ppb Isopren*	30.09. - 10.10.2010
V	Pflanzen <sup>+</sup>	Standardmischung Graupappelemission, darin: Isopren Sesquiterpene: $\alpha$ -Farnesen** aromatische VOCs: Methylsalicylat**	13.08. - 20.08.2010

\* bei ausgeschalteter UV-Lampe

- Betrieb der Reaktionskammer über die VOC-Quellen

+ Reaktions- und Pflanzenkammer gekoppelt

\*\* Hauptkomponente

Bedingungen übernommen. Der Ablauf der Messungen wird im Folgenden am Beispiel von zwei Messtagen dargestellt.

### Beispiel für ein Standardexperiment

Abbildung 7.5 zeigt beispielhaft eine Messreihe für ein Standardexperiment. Während des Experiments wurde die UV-Lampe zweimal gezündet. Die schwarzen Rauten zeigen die LIF-OH-Messungen mit voller Zeitauflösung ohne Interferenzkorrektur. Die rote Kurve zeigt das Ozonmischungsverhältnis in der Reaktionskammer, die blauen Fenster geben die Zeiten an,

Tabelle 7.3: Standardbedingungen für die Experimente in der Reaktionskammer.

Parameter	Wert	Bemerkung
Dunkle Kammer:		
Ozon	$(100 \pm 5)$ ppb	RK*-Ausgang
Cyclohexan	3 ppb	RK-Ausgang
CO-Untergrund	$\sim 15$ ppb	vorangegangene Messungen
NO <sub>x</sub> -Untergrund	$\leq 100$ ppt	RK-Ausgang
NO**	$\leq 10$ ppt	RK-Ausgang
VOC-Untergrund	ab C <sub>5</sub> < 1 ppt	RK-Ausgang und abgeschätzt
HONO-Untergrund	10-20 ppt	vorangegangene Messungen
relative Feuchte ( $rH$ )	60-65%	RK-Ausgang
Temperatur ( $T_{RK}$ )	$(15 \pm 0.5)^\circ\text{C}$	gemessen
Gesamtfluss ( $F$ )	$(28 \pm 2)$ slm	gemessen
Durchmischungszeit der Kammerluft	< 2 min	abgeschätzt
Aufenthaltszeit der Luft in der RK	$\sim 1$ h	gemessen
Beleuchtung	2 HQI-Lampen	dauerhaft an
Unter Beleuchtung mit der UV-Lampe:		
Ozon***	$\sim 56 - 60$ ppb	RK-Ausgang
OH***	$\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$	RK

\* RK = Reaktionskammer

\*\* Detektionslimit für NO bei 10 ppt

\*\*\* bei Standardexperimenten

zu denen die UV-Lampe in der Kammer eingeschaltet war.

Wird die UV-Lampe eingeschaltet, steigt die OH-Konzentration sprunghaft an. Im Moment des Einschaltens der Lampe beträgt das Ozonmischungsverhältnis noch 100 ppb. Als Folge wird direkt mit dem Einschalten eine sehr hohe OH-Konzentration von etwa  $14 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  gebildet. Durch die gestartete Photolyse des Ozons nimmt das Ozonmischungsverhältnis ab, wodurch auch die OH-Produktion zurückgeht. Die Abnahme der OH-Konzentration folgt dabei der Abnahme des Ozons. Nach etwa 2 h hat sich ein stabiler Zustand eingestellt, in dem sich das Ozonmischungsverhältnis und die OH-Konzentration nicht mehr bzw. nur noch wenig ändern. Die OH-Konzentration liegt für die beiden hier gezeigten Beleuchtungsphasen im Bereich von  $6.5 - 7.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ , das Ozonmischungsverhältnis ist auf etwa 55 – 60 ppb gefallen. Mit Ausschalten der UV-Lampe fällt die OH-Konzentration sehr schnell ab, das

Ozonmischungsverhältnis steigt mit der Zeitkonstante der Aufenthaltszeit in der Kammer langsam an.

Auch zu den Zeiten, zu denen die UV-Lampe aus ist, wird ein LIF-OH-Signal gemessen. Da bei den Standardexperimenten keine Substanzen vorhanden sind, die signifikante Mengen an OH-Radikalen z.B. durch die Ozonolyse von Alkenen erzeugen können, stammt dieses Signal ausschließlich von der Ozon-Wasser-Interferenz (siehe Kap. 5). Unter den gegebenen Instrumentbedingungen mit  $PWF = 3 \text{ kHz}$ ,  $P_L = 13 \text{ mW}$ ,  $p_{\text{Zelle}} = 6.2 \text{ hPa}$  und  $S_{\text{Pumpe}} = 26 \text{ m}^3/\text{h}$  effektivem Saugvermögen der Pumpe an beiden Zellen, wird bei 100 ppb Ozon und 1.2% Wasser nach Abschnitt 5.3 eine Interferenz-OH-Äquivalenzkonzentration von  $[\text{OH}]_{\text{Int, theo}} = 2.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  erwartet. Der gemessene Wert von  $[\text{OH}]_{\text{Int}} = 2.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  stimmt damit gut überein.

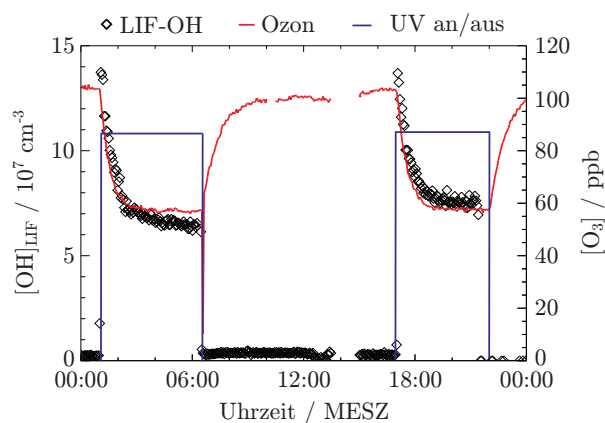


Abbildung 7.5: Experiment unter Standardbedingungen (3 ppb Cyclohexanzugabe, 100 ppb  $\text{O}_3$  und 65% rH). Schwarz: LIF-OH-Messung in voller Zeitaufösung (210 s, ohne Interferenzkorrektur), rot: Ozonmischungsverhältnis, blau: UV-Lampe (oben = ein, unten = aus). Die Fehlerbalken wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

### Beispiel für ein Isoprenexperiment

Abbildung 7.6 zeigt ein Beispiel für eine Messung, in der die Isoprenzugabe in die Reaktionskammer variiert wurde. Im oberen Bildbereich sind der Verlauf der LIF-OH-Konzentration (schwarze Rauten) und das Ozonmischungsverhältnis (rote Kurve) zu sehen. Im unteren Bildbereich ist das Isoprenmischungsverhältnis gemessen am Kammereingang (blaue Dreiecke) und Kammerausgang (gefüllte Rauten) abgebildet. Bevor die UV-Lampe in der Reaktionskammer eingeschaltet wird (senkrechte blaue Linie) befinden sich bereits etwa 1 – 1.5 ppb Isopren in der Kammer. Da zu dieser Zeit kein OH in der Kammer vorhanden ist, wird das Isopren nicht abgebaut. Daher sind der Messwert am Kammerein- und Kammerausgang in etwa identisch. Mit Einschalten der UV-Lampe steigt die OH-Konzentration in der Kammer sehr schnell an. Durch die Reaktion mit OH wird das Isopren in der Kammer abgebaut und das Isoprenmischungsverhältnis am Kammerausgang fällt auf Null. Mit Erhöhung der Isoprenzugabe auf etwa 10 ppb am Kammereingang (gegen 6 Uhr, senkrechte grüne Linie) sinkt die OH-Konzentration in der Kammer. Aufgrund der höheren Isoprenzugabe und der geringeren OH-Konzentration wird weniger Isopren abgebaut und das Isoprenmischungsverhältnis



am Kammerausgang steigt auf ca. 0.3 ppb an. Nach Abschalten der Isoprenzuführung (18 Uhr, zweite grüne Linie) fallen die Isoprenmischungsverhältnisse am Kammerein- und Kammerausgang quasi instantan auf Null. Die OH-Konzentration steigt dagegen in etwa mit der Ausspülzeit der Kammerluft langsam an. Dieser Effekt kann damit zusammenhängen, dass das Isopren nach Abschalten der Zuleitung schnell mit dem OH abreagiert und auf Null abfällt, das OH-Radikal aber noch mit Abbauprodukten der Isoprenoxidation weiter reagieren kann, die langsamer mit dem OH reagieren und eher mit der Ausspülzeit der Kammerluft abnehmen.

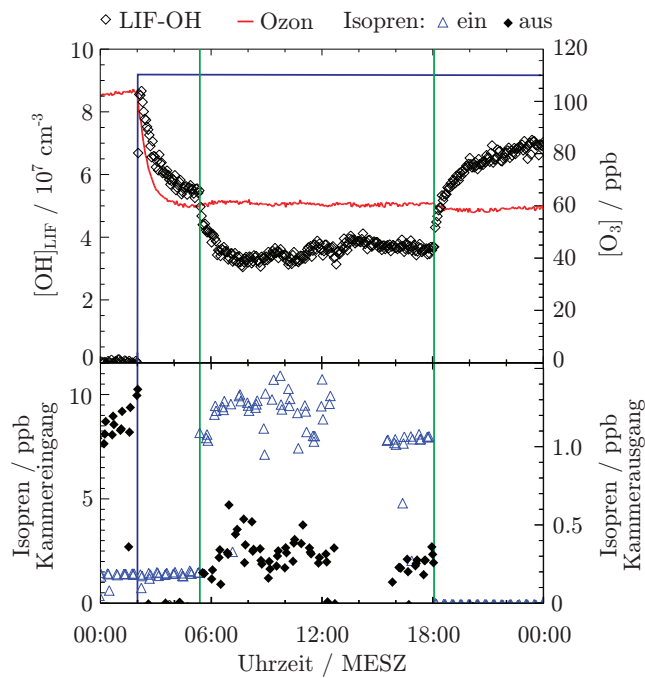


Abbildung 7.6: Beispiel für ein Isoprenexperiment. Oben: LIF-OH-Daten (schwarze Rauten) und Ozonmischungsverhältnis (rote Kurve). Die blaue Linie gibt den Zeitpunkt an, zu dem die UV-Lampe eingeschaltet wird. Unten: Isoprenmischungsverhältnis am Kammereingang (blaue Dreiecke) und Kammerausgang (gefüllte schwarze Rauten). Gegen 6 Uhr wird die Isoprenzugabe bei eingeschalteter UV-Lampe erhöht (erste grüne Linie). Im Gleichgewichtszustand werden am Kammerausgang 0.3 ppb Isopren bei ca. 10 ppb Isoprenzugabe gemessen. Gegen 18 Uhr wird die Isoprenzuleitung abgeschaltet.

### Allgemeine Experimentabläufe

Wie am Beispieltag in Abbildung 7.5 gezeigt, fällt das Ozonmischungsverhältnis mit Einschalten der UV-Lampe bei allen Standardexperimenten im Mittel um etwa 40-44 ppb ab. Die daraus resultierende mittlere OH-Konzentration im Gleichgewichtszustand von etwa  $7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  schwankt, wie auch am Beispieltag zu sehen, zwischen einzelnen Beleuchtungsphasen innerhalb eines Tages um bis zu  $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Zwischen verschiedenen Tagen, in denen die Kammer (soweit mit den vorhandenen Geräten messbar) unter gleichen Bedingungen betrieben wurde, kann die Abweichung bis zu  $2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  betragen. Die Schwankungen korrelieren dabei nicht mit den Schwankungen des Ozonmischungsverhältnisses. Da sowohl



das LIF-Instrument als auch die indirekte OH-Bestimmung aus dem Cyclohexanabbau diesen Effekt zeigen, ist eine Änderung der LIF-OH-Nachweisempfindlichkeit unwahrscheinlich. Die Gründe für diese Variabilität sind bisher nicht abschließend geklärt. Mögliche Ursachen sind unbekannte Verunreinigungen, die sich z. B. auf den Kammerwänden oder in der Wasserversorgung befinden und sich mit der Zeit ändern.

Auch bei den anderen Experimenten (II-V in Tabelle 7.2) zeigt sich im Mittel immer die gleiche Abnahme des Ozonmischungsverhältnisses mit Einschalten der Lampe. Eine Aussage über die Stabilität der OH-Konzentration im Gleichgewichtszustand ist für diese Experimente schwieriger, da zusätzlich zur möglichen Schwankung wie bei den Standardexperimenten auch die Variabilität der OH-Reaktionspartner eine Rolle spielen kann. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die OH-Konzentration unter gleichen Bedingungen bei den Experimenten II-V, ähnlich wie bei den Standardexperimenten, nicht besser als auf  $\pm 2.5 \cdot 10^7$  reproduziert werden kann.

In den folgenden Darstellungen werden grundsätzlich die interferenzkorrigierten LIF-OH-Daten gezeigt. Da das Ozonmischungsverhältnis bei Ein- und Ausschalten der UV-Lampe geändert wird, ist die Korrektur bei ein- bzw. ausgeschalteter UV-Lampe unterschiedlich (siehe Kap 5). Basierend auf der Parametrisierung in Kapitel 5 wird die Interferenz berechnet und von den LIF-Daten abgezogen.

## 7.4 Vergleich der OH-Messmethoden

In diesem Abschnitt wird der Vergleich zwischen den direkten LIF-OH-Messungen und der indirekten OH-Berechnung aus dem Cyclohexanabbau beschrieben.

Abbildung 7.7 zeigt einen zeitlichen Messablauf über zwei Tage. Aufgetragen sind die LIF-OH-Konzentrationen (schwarze Rauten) und Cyclohexanmessungen am Kammerausgang (rote Dreiecke) in voller Zeitauflösung. Die blauen Balken geben die Zeitbereiche an, zu denen die UV-Lampe in der Reaktionskammer eingeschaltete ist.

Die Abbildung zeigt generell eine gute Übereinstimmung im Verlauf der beiden Messreihen. Auf die Cyclohexannullpunktmessung in der dunklen Kammer ( $\text{CHEX}_{\text{UV aus}}$ ) werden die Cyclohexanmessung bei eingeschalteter Lampe bezogen (Gl. (7.3)), um die OH-Konzentration zu berechnen. Mit Einschalten der UV-Lampe steigt die vom LIF-Instrument gemessene OH-Konzentration an, die Cyclohexankonzentration in der Kammer nimmt parallel dazu ab. Einige vom LIF-Instrument beobachtete Variationen der OH-Konzentration in der Kammer, z. B. der Anstieg in der ersten Beleuchtungsphase, können von den Cyclohexanmessungen aufgrund der geringeren Zeitauflösung nicht hinreichend aufgelöst werden. Der Unterschied in der gemessenen Cyclohexankonzentration zwischen der ersten und zweiten Phase mit ausgeschalteter UV-Lampe deutet beim hier gezeigten Beispiel bereits an, dass die Cyclohexanquelle Schwankungen unterliegen kann. Diese Schwankungen können über 2 – 3 Tage bis zu 20% betragen. Liegen die Zeiträume zwischen aus- und eingeschalteter UV-Lampe zu weit auseinander, entsteht dadurch ein Fehler auf den berechneten OH-Konzentrationen, da der Bezug zwischen Cyclohexanmesswert bei eingeschalteter UV-Lampe  $\text{CHEX}_{\text{UV ein}}$  und ausgeschalteter UV-Lampe  $\text{CHEX}_{\text{UV aus}}$  nicht mehr sichergestellt ist.

Wie oben beschrieben, werden die Cyclohexanmessungen für die Berechnung der OH-

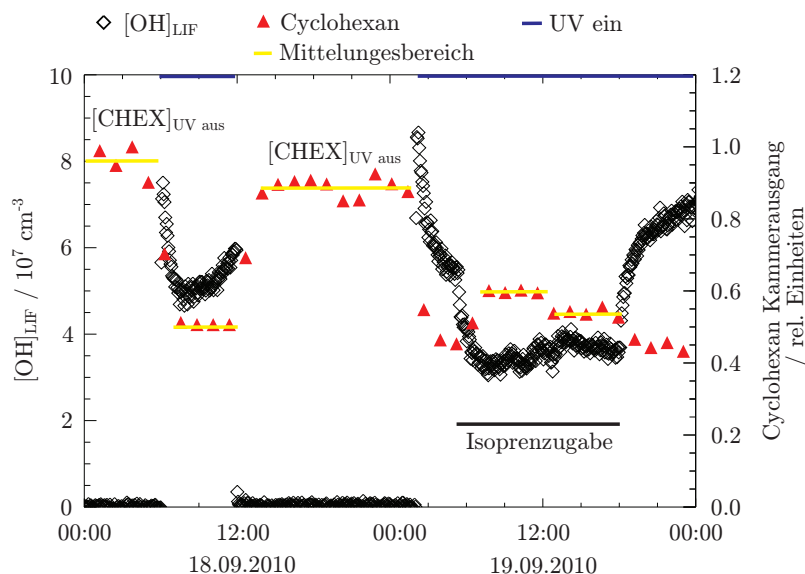


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen LIF-OH-Messung und Cyclohexanmessung. Aufgetragen sind die LIF-OH-Konzentration (schwarze Rauten) und die Cyclohexandaten gemessen am Kammerausgang (rote Dreiecke). Die gelben Balken geben die Zeiträume an, über die die Cyclohexanmessungen gemittelt werden und geben den Mittelwert an. Die Cyclohexandaten streuen im Rahmen ihrer Fehler (5-10%,  $1\sigma$ ) um diese Mittelwerte. Die blauen Balken geben die Zeiträume an, zu denen die UV-Lampe eingeschaltet war. Auf die Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Daten über die Zeiträume mit ein- bzw. ausgeschalteter Lampe gemittelt, bei denen keine Änderungen an der Luftzusammensetzung der Kammer stattfinden. Die Zeitbereiche sind in Abb. 7.7 gelb markiert, wobei die Markierung den Mittelwert angibt. Die Standardabweichung der Mittelwerte liegt im hier gezeigten Beispiel bei 5-10% ( $1\sigma$ ). Aus der Abbildung ist zudem zu erkennen, dass die Schwankung der Cyclohexandaten in der dunklen Kammer ähnlich groß sein kann, wie Variationen der Datenpunkte, die in der beleuchteten Kammer (siehe 2. Beleuchtungsphase, 19.09.2010) durch eine Änderung der OH-Konzentration in der Kammer hervorgerufen wird. Je nach Stabilität der Cyclohexanquelle kann es daher vor allem bei sehr hohen OH-Konzentrationen, das heißt bei sehr niedrigen Cyclohexankonzentrationen schwierig sein zu unterscheiden, ob die Änderung der Cyclohexankonzentration in der beleuchteten Kammer durch eine OH-Variation oder durch Schwankungen der Quelle hervorgerufen werden.

Aufgrund der Mittelung der Cyclohexandaten gibt es für die gesamte Kampagnendauer insgesamt 53 Zeitpunkte, zu denen sowohl LIF- als auch GC-MS-OH-Datenpunkte vorliegen. Für die Korrelation der beiden Datensätze werden die zeitlich hoch aufgelösten LIF-OH-Daten auf die GC-OH-Daten abgebildet. Die LIF-OH-Daten werden dazu über die gleichen Zeiträume gemittelt, über die die Cyclohexanmessungen (bei eingeschalteter UV-Lampe) für die Berechnung der GC-OH-Datenpunkte gemittelt werden. Diese Zeitbereiche liegen in der Regel in der Größenordnung von 1 – 5 h (siehe auch gelb markierte Bereiche in Abbildung

7.7 in den Beleuchtungsphasen).

Der statistische Fehler der aus der Cyclohexanmessung ermittelten OH-Datenpunkte ergibt sich aus der Standardabweichung der gemittelten Cyclohexandatenpunkte. Er liegt im Mittel bei 10-25%. In ungünstigen Fällen, z. B. bei sehr kleinen Differenzen zwischen  $\text{CHEX}_{\text{UV ein}}$  und  $\text{CHEX}_{\text{UV aus}}$  oder sehr kleinen Werten für  $\text{CHEX}_{\text{UV ein}}$  (Gl. (7.3)) kann er aber auch deutlich mehr als 50% betragen. Die Fehler auf den gemittelten LIF-OH-Datenpunkten ergeben sich aus der Stichprobenstatistik und liegen zwischen 1 – 5% ( $1\sigma$ ).

Abbildung 7.8 zeigt die Korrelation aller 53 Datenpunkte, d.h. für alle durchgeführten Experimente (siehe Tabelle 7.2). Auf der x-Achse sind die LIF-Daten, auf der y-Achse die GC-MS-Daten jeweils mit ihrem  $1\sigma$ -Fehlerbereich aufgetragen.

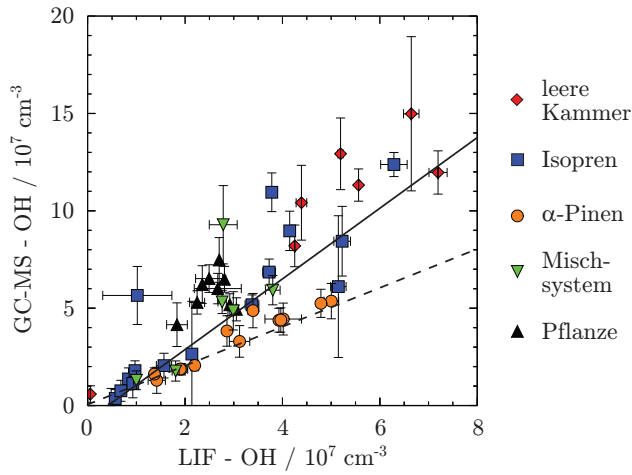


Abbildung 7.8: Korrelation zwischen GC-OH- (y-Achse) und LIF-OH-Messdaten (x-Achse). Die LIF-OH-Daten sind über die gleichen Zeiträume wie die GC-OH-Daten gemittelt. Die Farbkodierung gibt die Experimentart an (Tab. 7.2). Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einer Korrelation aller Datenpunkte, die unterbrochene Gerade zeigt den 1:1 Verlauf. Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an.

Die schwarze Gerade in Abbildung 7.8 zeigt eine fehlergewichtete lineare Regression der Datenpunkte mit

$$[\text{OH}]_{\text{GC}} = (-7.79 \pm 1.64) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} + (1.82 \pm 0.07) \cdot [\text{OH}]_{\text{LIF}} \quad (7.4)$$

und einer Güte von  $r^2 = 0.77$ . Die unterbrochene Gerade entspricht einer 1:1 Korrelation.

Werden die Korrelationen für die einzelnen Experimente (I-IV) betrachtet, so ergeben sich die in Tabelle 7.4 aufgeführten, experimentspezifischen Steigungen und Achsenabschnitte. Die Abbildungen 7.11 bis 7.14 zeigen die entsprechenden Korrelationsplots. Für die Pflanzenexperimente (V) wird die Einzelbetrachtung nicht durchgeführt, da die OH-Konzentration nicht gezielt variiert wurde und der vermessene OH-Konzentrationsbereich klein ist.

Abbildung 7.8 und insbesondere auch die experimentspezifischen Korrelationen (siehe Tab. 7.4 und Abschn. 7.4.1) zeigen, dass die beiden Messmethoden im Rahmen der Fehler gut korrelieren. Die Güte der Korrelationen bewegt sich zwischen 0.77 (für alle Experimente) und 0.99 ( $\alpha$ -Pinen-Experimente). Das bedeutet, dass die indirekte OH-Bestimmung über die Messung des Cyclohexanabbaus die relativen Änderungen der OH-Konzentration in der

Kammer grundsätzlich richtig beschreibt. Des weiteren ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Präzision der LIF-Messung deutlich höher ist, als die der GC-Methode. Die gemeinsamen Fehler können allerdings nicht die gesamte Streuung aller Datenpunkte in Abb. 7.8 erklären. Auffällig ist, dass die Datenpunkte der  $\alpha$ -Pinen-Experimente im Vergleich zu den restlichen Datenpunkten einen deutlich flacheren Verlauf zwischen GC-OH und LIF-OH zeigen und eine deutlich geringere Streuung aufweisen.

Tabelle 7.4: Ergebnisse der experimentspezifischen Korrelationen zwischen GC-OH- und LIF-OH-Datenpunkten. Die Zahl der Datenpunkte kann für die Isopren- und  $\alpha$ -Pinen-Experimente auch Standardexperimente (als Nullpunkt) enthalten. Die Fehlergrenzen geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an.

Experiment	Steigung	Achsenabschnitt / $10^6 \text{ cm}^{-3}$	Datenpunkte	$r^2$
alle zusammen	$1.82 \pm 0.07$	$(-7.79 \pm 1.64)$	53	0.77
I Standard	$1.84 \pm 0.12$	$(5.84 \pm 4.20)$	7	0.97
II Isopren	$2.00 \pm 0.10$	$(-5.41 \pm 2.76)$	15	0.93
III $\alpha$ -Pinen	$1.15 \pm 0.23$	$(-3.63 \pm 5.00)$	14	0.99
IV Mischsystem	$1.97 \pm 0.28$	$(-9.36 \pm 6.50)$	6	0.81

Die Streuung der Datenpunkte kann durch räumliche Gradienten in der OH-Konzentration aufgrund von Gradienten in der UV-Strahlung, durch Radikalwandverluste oder eine unvollständige Durchmischung beeinflusst sein, da das LIF-Instrument punktuell in Bodennähe misst, die GC-Methode dagegen einen räumlichen Mittelwert für die OH-Konzentration liefert.

Neben der Streuung der Datenpunkte gibt es zwischen den beiden Messmethoden auch systematische Abweichungen. Für die Experimente I, II und IV beträgt die Steigung der Regressionsgeraden im Mittel etwa  $\bar{m} = 1.94 \pm 0.02$ , für Experiment III ( $\alpha$ -Pinen)  $m = 1.15 \pm 0.23$ . Ob diese Steigungen statistisch signifikant voneinander und von einer Steigung mit  $m = 1$  abweichen, hängt auch von der Absolutgenauigkeit der beiden Bestimmungsmethoden ab. Die Absolutgenauigkeit der GC-Methode wird im Wesentlichen durch den Fehler auf der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion OH+CHEX (siehe Gl. (7.3)) bestimmt, die bei  $\pm 10\%$  (min/max) liegt. Die Unsicherheit in der Kalibrierung des LIF-Instruments von  $\pm 20\%$  ( $2\sigma$ ) bestimmt die Absolutgenauigkeit der aus den LIF-Messungen bestimmten OH-Konzentrationen (siehe Tabelle 2.4). Daraus folgt, dass die Steigung der Korrelationsgeraden eine Unsicherheit von bis zu 30% haben kann. Dieser Fehlerbereich kann den Unterschied in den Steigungen der Regressionsgeraden der Experimente I, II und IV zum Experiment III allerdings nicht erklären. Für die  $\alpha$ -Pinen-Experimente (III) wäre innerhalb dieses Fehlers auch eine Übereinstimmung der beiden Geräte mit einer Steigung von  $m = 1$  möglich, für die Experimentreihen I, II und IV allerdings nicht.

Eine Ursache für die Abweichung der Korrelation der beiden Messmethoden von Eins kann

in räumlichen Gradienten der OH-Konzentration und/oder chemischen Interferenzen in einer der Messmethoden begründet sein. Eine Untersuchung dieses Sachverhalts folgt in Abschnitt 7.4.1. Die Achsenabschnitte der Korrelationen in den Einzelexperimenten sind statistisch nicht signifikant.

### 7.4.1 Beurteilung der gemessenen OH-Konzentrationen

Im Folgenden wird genauer auf die Unterschiede in den Korrelationen der OH-Konzentrationen der Einzelexperimente eingegangen. Dabei werden insbesondere mögliche Erklärungen für die Abweichung der Daten aus den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten gegeben. Zuvor wird ein möglicher Grund für die generelle Abweichung von GC-OH-Daten und LIF-OH-Daten erläutert.

#### Genereller Unterschied zwischen den gemessenen OH-Konzentrationen

Die Korrelationen zwischen GC-OH- und LIF-OH-Daten zeigen, dass die aus der Cyclohexanmessung berechnete OH-Konzentration in der Regel etwa einen Faktor 2 höher liegt, als die mit dem LIF-Instrument gemessene Konzentration. Nur für die  $\alpha$ -Pinen-Experimente ist der Faktor deutlich kleiner (siehe Tab. 7.4). Eine wesentliche Ursache für den Unterschied zwischen LIF-OH und GC-OH ist wahrscheinlich die inhomogene OH-Verteilung in der Reaktionskammer, die von den beiden Messmethoden unterschiedlich wahrgenommen wird.

Wie in Abschnitt 7.2.2 erwähnt, können Substanzen, deren Lebensdauer größer als die Durchmischungszeit der Luft in der Kammer ist, als homogen verteilt angesehen werden. Dies ist für Cyclohexan (1 h Lebensdauer bei  $[\text{OH}] \approx 1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) der Fall, so dass das GC-OH einen Kammermittelwert darstellt. Das OH-Radikal hat dagegen eine Lebensdauer von deutlich unter 1 s. Daher weist es, abhängig von den Bedingungen in der Reaktionskammer, z. B. durch die inhomogene Ausleuchtung der Kammer durch die UV-Lampe, Konzentrationsgradienten auf. Da die LIF-Messmethode eine (räumliche) Punktmessung liefert, ist zu erwarten, dass die LIF-Daten mit den über die Kammer gemittelten GC-Daten korrelieren, aber im Allgemeinen nicht gleich sein müssen.

Sofern die OH-Vorläufer ( $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie die Reaktanten (VOCs) in der Reaktionskammer homogen verteilt sind, und die Primärproduktion der OH-Radikale ausschließlich durch die Photolyse des Ozons bestimmt ist, sollte die OH-Radikalverteilung in etwa der Intensitätsverteilung der UV-Lampenstrahlung in der Kammer folgen.

Die UV-Lampe befindet sich etwa 110 cm über dem Boden sowie 60 cm unterhalb der Kammerdecke (siehe Abb. 7.10). Sie ist zylindrisch geformt und verläuft zentrisch durch die Kammer. Aufgrund der Glasabdeckungen steht nur eine effektive Länge von ca. 20 cm in der Mitte der Kammer für die Beleuchtung zur Verfügung. Durch diese Abdeckung und die Abstrahlcharakteristik der Lampe ist das Strahlungsfeld in der Kammer stark inhomogen. Die Düse des LIF-Instruments befindet sich in etwa 90 cm senkrechtem Abstand zur Lampe und ist zudem noch leicht seitlich versetzt.

Unter den oben angegebenen Voraussetzungen homogener OH-Vorläufer sollte der Unterschied zwischen GC-OH und LIF-OH durch das Verhältnis der mittleren UV-

Strahlungsintensität in der Kammer, zur Intensität am Ort der LIF-Düse gegeben sein. Eine Messung der relativen Lampenintensität mit einer UV-empfindlichen Photodiode in Abhängigkeit der Höhe in 10 cm Schritten mittig unter der Lampe ergab eine Abnahme der Intensität proportional zu  $1/r^2$  wobei  $r$  der Abstand zur Lampe ist (siehe Abb. 7.9).

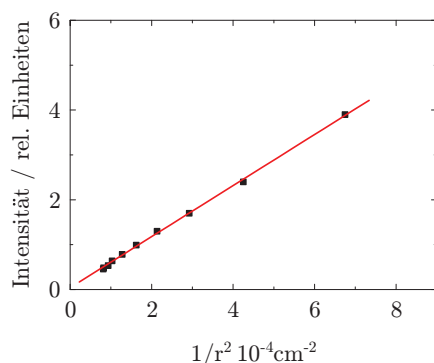


Abbildung 7.9: Abhängigkeit der Intensität der UV-Lampe vom Abstand zur Lampe. Relative Intensität aufgetragen gegen  $1/r^2$  ( $r$ =Abstand von der Lampe).

Um die mittlere Strahlungsintensität  $\bar{I}$  in der Kammer abzuschätzen, wird die Lampe als Punktquelle angenähert. Die Kammer wird dazu in disjunkte Kugelschalen bzw. Kugelschalensegmente zerlegt, deren mittlerer Abstand zur Lampe den Messpositionen aus der Intensitätsmessung entspricht (siehe Abb. 7.10). Mit Hilfe dieser Näherung kann die zylindrische Kammer vollständig durch Kugelschalen bzw. Kugelschalensegmente gefüllt werden. Die einzelnen Volumina werden mit den jeweiligen Strahlungsmesswerten multipliziert. Wird die Summe dieser Werte durch das Gesamtvolumen der angesetzten Volumensegmente geteilt, erhält man einen Mittelwert für die Strahlung in der Kammer. Das Verhältnis dieses Werts zum Messpunkt  $I$  auf Höhe der Düse (zentrisch in der Kammer) beträgt  $I' = \frac{\bar{I}}{I} \approx 3$ . Dieses Verhältnis liegt in der gleichen Größenordnung, wie der ermittelte Unterschied zwischen mittlerem Kammer-OH (GC-OH) und dem punktuell gemessenen LIF-OH von 1.8 – 2 (siehe Tab. 7.4). Die hier beschriebene Abschätzung kann allerdings nur als grobe Näherung angesehen werden, da sie z. B. das genaue Strahlungsfeld der Lampe, Reflexionen an Kammerwänden und Boden sowie den seitlichen Versatz der LIF-Düse vom Kammermittelpunkt nicht berücksichtigt. Daher liefert sie eher einen unteren Grenzwert und zeigt, dass aufgrund der Strahlungsverteilung in der Kammer generell mit einem OH-Gradienten und daher auch mit einem Unterschied zwischen GC-OH- und LIF-OH-Daten gerechnet werden muss.

Die Näherung ist zusätzlich dadurch eingeschränkt, dass ein Teil der OH-Radikale durch Rezyklierungsreaktionen von  $\text{HO}_2$  mit Ozon und  $\text{HO}_2$  mit NO ((R2.10) und (R2.11)) gebildet werden kann.  $\text{HO}_2$  und NO sind dabei aufgrund ihrer längeren Lebensdauer deutlich homogener in der Kammer verteilt als die OH-Radikale und stellen daher eine räumlich homogene OH-Quelle dar. Das am Reaktionskammerausgang gemessene NO-Mischungsverhältnis lag über die gesamte Messkampagne hinweg im Mittel mit 10 ppt nur knapp über der Nachweisgrenze des NO-Messgerätes von etwa 8 – 10 ppt. Aus dem gemessenen  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis von  $\leq 100$  ppt, der  $\text{NO}_2$ -Photolysefrequenz von  $1.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und mit 100 ppb Ozon würde zudem ein berechnetes NO-Mischungsverhältnis von deutlich unter 1 ppt folgen. Auch ohne genaue Kenntnis der  $\text{HO}_2$ -Konzentration kann daher davon ausgegangen

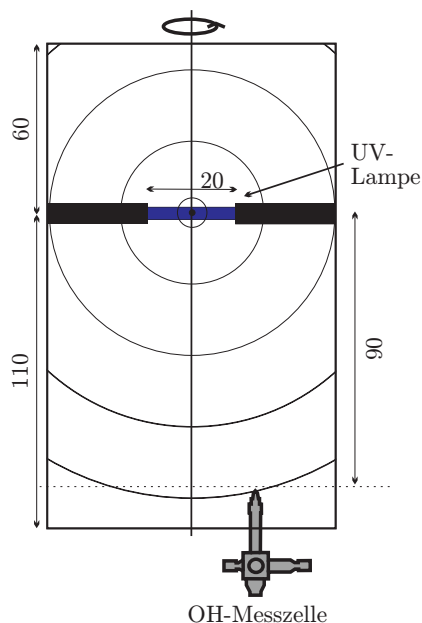


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung zur Abschätzung der mittleren Strahlungsintensität in der Kammer. Eingezeichnet sind die UV-Lampe, die LIF-OH-Messzelle und exemplarisch einige Kugelschalen zur Näherung der mittleren Strahlungsintensität in der Kammer. Entlang der senkrechten in der Mitte wurden die Strahlungsmessungen in 10 cm Abständen von der Lampe bis zum Boden durchgeführt.

werden, dass die Reaktion  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  und damit die klassische OH-Rezyklierung in der Reaktionskammer unter den hier vorliegenden Bedingungen gegenüber der OH-Produktion aus der Photolyse des Ozons keine große Rolle spielen sollte. Die Reaktion  $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ , die auch eine homogene OH-Quelle darstellen würde ist langsam und kann daher auch gegenüber der Ozonphotolyse vernachlässigt werden. Durch den geringen CO-Untergrund ist in der Reaktionskammer, zumindest unter den Standardbedingungen, auch nur eine vergleichsweise geringe  $\text{HO}_2$ -Produktion zu erwarten. Für eine exakte Beschreibung wären  $\text{HO}_2$ -Messungen und/oder ausführliche Modellrechnungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden können.

Auch die Ozonolyse von Alkenen stellt, vor allem in der dunklen Kammer, eine räumlich homogene OH-Quelle dar. Da in der dunklen Kammer nur die Ozonolyse zur OH-Produktion beiträgt, sollte in diesem Fall eine homogen verteilte OH-Konzentration in der Kammer vorliegen und die LIF-OH- und GC-OH-Daten sollten relativ gut übereinstimmen.

Im Folgenden wird der Vergleich der beiden Methoden zur OH-Bestimmung anhand der einzelnen Experimentreihen I-IV (Tab. 7.2) genauer untersucht.

### Korrelation für die Standardexperimente (I)

Abbildung 7.11 zeigt die Korrelation der GC-OH-Daten (y-Achse) und LIF-OH-Daten (x-Achse) für die Standardexperimente. Zunächst gilt zu beachten, dass die OH-Konzentration bei diesen Experimenten, abgesehen vom Punkt bei sehr niedriger OH-Konzentration, nicht

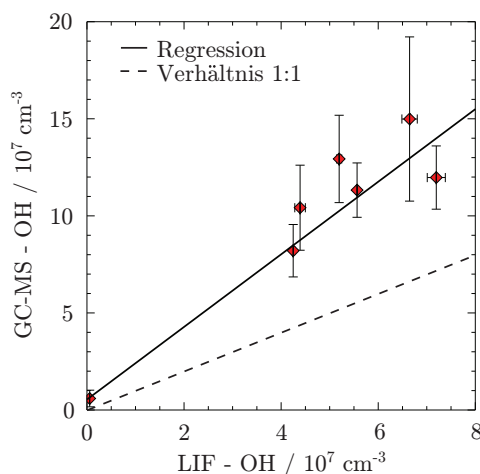


Abbildung 7.11: Standardexperimente. Korrelation zwischen GC-OH-Messdaten (y-Achse) und LIF-OH-Messdaten (x-Achse). Der Punkt bei sehr niedriger OH-Konzentration wurde in der Kammer ohne Ozonzugabe gemessen. Die Streuung der Punkte um  $[\text{OH}]_{\text{LIF}} = 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  entspricht im Wesentlichen der Streuung der Gleichgewichts-OH-Konzentration bei den Standardexperimenten unter (soweit messbar) vergleichbaren Bedingungen. Die durchgezogene Gerade ist eine gewichtete Regression der Daten, die unterbrochene Gerade entspräche einer Steigung von 1.

gezielt variiert wurde. Die Punkte im Bereich  $[\text{OH}]_{\text{LIF}} = 4.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  bis  $[\text{OH}]_{\text{LIF}} = 7.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  stellen Messungen unter (soweit messbar) konstanten Kammerbedingungen dar, bei denen höchstens Wasserdampfkonzentration oder Ozonkonzentration jeweils Schwankungen im Bereich von 10% unterliegen können. Die Streuung der Punkte zeigt demnach eine Variabilität der Gleichgewichts-OH-Konzentration im Bereich von  $\pm 1.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  um den Mittelwert von  $[\text{OH}]_{\text{LIF}} \approx 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Mögliche Ursachen für diese Schwankungen sind wie oben erwähnt Verunreinigungen der Kammer oder Schwankungen der UV-Lampenintensität.

Im Zuge der Standardexperimente wurde eine Nullpunktmessung durchgeführt, bei der kein Ozon in die Kammer gegeben wurde. In diesem Fall ist in der Kammer keine OH-Produktion zu erwarten. Bei eingeschalteter UV-Lampe wird aus der Cyclohexanmessung eine insignifikante OH-Konzentration von  $(5.9 \pm 4.3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Innerhalb der Streuung der Cyclohexandaten sind die Konzentrationen bei aus- bzw. eingeschalteter Lampe ohne Ozon in der Kammer nicht unterscheidbar. Mit dem LIF-Instrument wird eine signifikante OH-Konzentration von  $[\text{OH}]_{\text{LIF}} = (5.6 \pm 1.8) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  gemessen. Bei ausgeschalteter UV-Lampe war das LIF-OH-Signal im Mittel Null. Die geringe OH-Konzentration bei eingeschalteter UV-Lampe kann aus der Photolyse nicht näher bekannter Substanzen in der Kammer resultieren.

Wird die Korrelationsgerade durch den Ursprung gezwungen, erhöht sich die Steigung um etwa 5% gegenüber dem in Tabelle 7.4 angegebenen Wert auf  $1.94 \pm 0.10$ . Die Änderung durch Vernachlässigung des Achsenabschnitts ist also, insbesondere im Vergleich zur Schwankung der Gleichgewichts-OH-Konzentration, gering.

### Korrelation für die Isoprenexperimente (II)

Abbildung 7.12 zeigt die Korrelation der OH-Daten für die reinen Isoprenexperimente. Die Steigung der Regressionsgerade entspricht in etwa der aus den Standardexperimenten (siehe Tab. 7.4) und zeigt eine gute Korrelation von LIF- und GC-OH. Der Achsenabschnitt ist



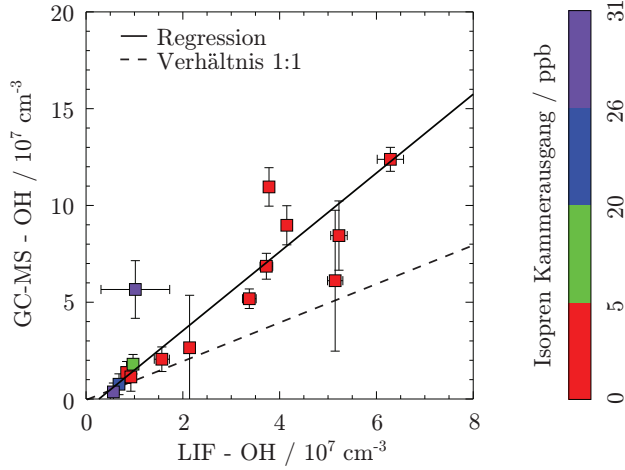


Abbildung 7.12: Isoprenexperimente. Korrelation zwischen GC-OH-Messdaten (y-Achse) und LIF-OH-Messdaten (x-Achse) bei Variation der Isoprenkonzentration unter Standardbedingungen (Tab. 7.2). Die Farbkodierung gibt das Isoprenmischungsverhältnis am Kammerausgang an. Die unterbrochene Gerade zeigt den 1:1 Verlauf an.

statistisch nicht signifikant. Wird die Korrelation durch den Ursprung gelegt, ergibt sich eine Steigung von  $1.86 \pm 0.10$ . Diese liegt etwa 8% unter der Steigung der nicht durch den Ursprung gezwungenen Korrelation und nur 4% unter dem Wert der Korrelation der Daten aus den Standardexperimenten. Die Korrelation der OH-Daten aus den Isoprenexperimenten (II in Tab. 7.2) zeigt damit eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Standardexperimenten (I in Tab. 7.2).

Anhand der Isoprenexperimente kann abgeschätzt werden, wie gut die GC-OH-Konzentration tatsächlich die mittlere Kammer-OH-Konzentration wiedergibt. Bei den durchgeführten Experimenten wurde sowohl die Eingangs- als auch die Ausgangskonzentration des Isopren gemessen. Die Differenz gibt den Isoprenumsatz in der Kammer an. Für Isopren kann dabei die Reaktion mit Ozon gegenüber der Reaktion mit OH aufgrund der deutlich langsameren Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Analog zu Gleichung (7.3) kann daher für die Reaktionsgeschwindigkeit von OH mit Isopren ( $k_{\text{OH}+\text{Isop}}$ ) geschrieben werden

$$k_{\text{OH}+\text{Isop}} = \frac{F}{V} \cdot \frac{[\text{Isop}]_{\text{RK ein}} - [\text{Isop}]_{\text{RK aus}}}{[\text{Isop}]_{\text{RK aus}} \cdot [\overline{\text{OH}}]_{\text{Kammer}}} \quad (7.5)$$

Darin sind  $[\text{Isop}]_{\text{RK ein}}$  die gemessene Isoprenkonzentration am Reaktionskammereingang und  $[\text{Isop}]_{\text{RK aus}}$  die Isoprenkonzentration am Kammerausgang.  $[\overline{\text{OH}}]_{\text{Kammer}}$  ist die mittlere OH-Konzentration in der Kammer. Für die Berechnung werden die Experimente verwendet, bei denen noch eine signifikant von Null verschiedene Isoprenauskangskonzentration gemessen werden konnte. Die GC-OH-Konzentration lag für diese Experimente bei  $1 \cdot 10^7$  bzw.  $5 \cdot 10^7$ , der Isoprenabbau ( $[\text{Isop}]_{\text{RK ein}} - [\text{Isop}]_{\text{RK aus}}$ ) bei 28 ppb bzw. 8 ppb. Aus diesen Werten folgt im Mittel (mit  $1\sigma$ -Fehlergrenze):

$$k_{\text{OH}+\text{Isop}}^{\text{mess}} \approx (1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (7.6)$$

$$k_{\text{OH}+\text{Isop}}^{\text{Lit.}} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} (\text{Atkinson et al., 2006}). \quad (7.7)$$

Innerhalb des Fehlers stimmt die so berechnete Geschwindigkeitskonstante mit dem Literaturwert überein. Der tendenziell zu hoch bestimmte Wert für  $k_{\text{OH}+\text{Isop}}$  könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Kammer nicht vollständig durchmischt ist, sondern das in die Kammer zugegebene Isopren direkt am Gaseinlass mit einer in Lampennähe erhöhten OH-Konzentration schneller reagiert als es durch den OH-Kammermittelwert berücksichtigt wird.

### Korrelation für die $\alpha$ -Pinen-Experimenten (III)

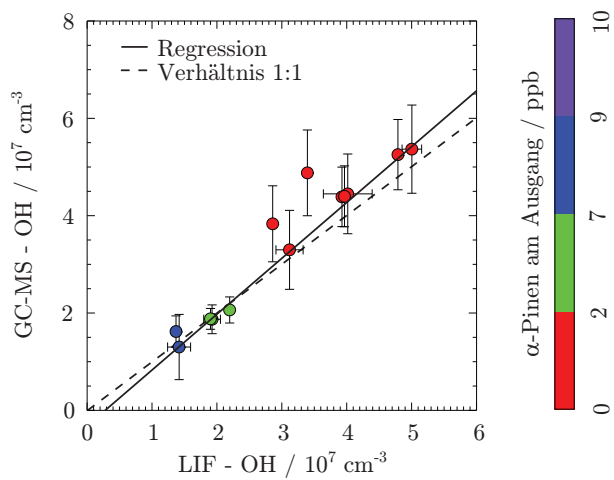


Abbildung 7.13:  $\alpha$ -Pinen-Experimente. Korrelation zwischen GC-OH-Messdaten (y-Achse) und LIF-OH-Messdaten (x-Achse) bei Variation des  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnisses unter Standardbedingungen. Die Farbkodierung gibt das  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis am Kammerausgang an. Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an.

Abbildung 7.13 zeigt die Korrelation der OH-Daten für die  $\alpha$ -Pinen-Experimente (III in Tab. 7.2). Die Daten zeigen einen linearen Zusammenhang mit relativ geringer Streuung. Der Achsenabschnitt ist nicht signifikant von Null verschieden und beide OH-Bestimmungsmethoden zeigen im Rahmen der Fehler eine gute Übereinstimmung mit der Steigung der Regressionsgerade von  $1.15 \pm 0.23$  (siehe Tab. 7.4). Diese Steigung weicht aber signifikant von den Ergebnissen der Experimente I, II und IV (mit  $\bar{m} = 1.94 \pm 0.02$ ) ab. Im Folgenden werden einige mögliche Ursachen für die Abweichung der OH-Daten-Korrelation bei den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten im Vergleich zu den Experimenten I, II und IV beschrieben.

#### 1.) Durchführung der Messungen.

Der wahrscheinlichste Grund für die Abweichung liegt darin, dass bei den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten vor allem bei den Messungen mit hoher OH-Konzentration die UV-Lampe in der Reaktionskammer lange Zeit dauerhaft eingeschaltet war. Dadurch lagen der in der dunklen Kammer gemessene Cyclohexanwert  $[\text{CHEX}]_{\text{UV aus}}$  (Cyclohexannullpunkt) und der in der beleuchteten Kammer gemessene Cyclohexanwert  $[\text{CHEX}]_{\text{UV ein}}$ , aus deren Differenz die OH-Konzentration berechnet wird, mit bis zu drei Tagen zeitlich weit auseinander. Die Cyclohexanquelle kann in dieser Zeit Schwankungen unterliegen. Der Unterschied des am 05.11. gemessenen Cyclohexannullpunkts zur nächsten Messung am 08.11. beträgt etwa 10%. Daraus ergeben sich Abweichungen in der berechneten OH-Konzentration im Bereich 10 – 30%, die von der gemessenen Cyclohexanabnahme abhängen. In diesem Zeitbereich

wurden etwa die Hälfte aller Datenpunkte aus den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten aufgenommen, hauptsächlich im GC-OH-Konzentrationsbereich von  $3-5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Die Variationen können allerdings die Abweichung der Steigung zu den anderen Experimenten nicht vollständig erklären.

## 2.) Mögliche Änderung der LIF-OH-Nachweisempfindlichkeit.

Ein weiterer Beitrag zur Abweichung der Korrelation zu den Experimenten I, II und IV könnte die mögliche Änderung der OH-Nachweisempfindlichkeit des LIF-Instruments sein. Wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben, wurde nach den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten eine etwa 20% höhere Nachweisempfindlichkeit bei der Kalibrierung des OH-Kanals ermittelt. Wird angenommen, dass sich die OH-Nachweisempfindlichkeit bereits vor den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten geändert hat, müssten die LIF-OH-Daten um 20% nach unten korrigiert werden. Dadurch würde die Steigung der Regressionsgeraden um etwa 20% größer werden.

**3.) Homogene OH-Quelle.** Wie oben bereits beschrieben, hat die räumliche Verteilung der OH-Produktion einen Einfluss auf die vom LIF-Instrument gemessene OH-Konzentration im Vergleich zur indirekten Bestimmung mit der GC-Methode. Liegt in der Kammer eine starke, räumlich homogen verteilte OH-Quelle vor, sollte die Korrelation der beiden Methoden gegen Eins gehen. Aufgrund des geringen NO-Mischungsverhältnisses und der langsamen  $\text{HO}_2$ - $\text{O}_3$ -Reaktion, sollte die OH-Rezyklierung über  $\text{HO}_2$ -Radikale gegenüber der Photolyse des Ozons als homogene OH-Quelle unter den hier herrschenden Bedingungen vernachlässigbar sein. Bei Zugabe von  $\alpha$ -Pinen stellt auch die Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinen im Vergleich zur Photolyse des Ozons eine homogene OH-Quelle dar. Diese Quelle wäre generell VOC-spezifisch und wahrscheinlich abhängig von der eingesetzten Menge des VOCs. Eine genaue Analyse des Einflusses dieser zusätzlichen Quellen auf die OH-Verteilung ist schwierig und benötigt ausführliche Modellrechnungen, die auf Basis der hier gewonnenen Daten noch durchzuführen sind.

Das Verhältnis zwischen photolytischer OH-Bildung zur OH-Bildung aus der Ozonolyse bzw. aus der Radikalrezyklierung kann aber generell das Verhältnis zwischen den LIF-OH-Daten (Punktmessung) und den GC-OH-Daten (Kammermittelwert) bestimmen.

Für eine Abschätzung des Einflusses der Ozonolyse kann die in der dunklen Kammer mit dem LIF-Instrument gemessene OH-Konzentration herangezogen werden. Bei einem  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis von 0.6 ppb, gemessen am Kammerausgang, beträgt die OH-Konzentration etwa  $4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (LIF-Messwert), bei 5 ppb  $\alpha$ -Pinen etwa  $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Dass die OH-Konzentration in der dunklen Kammer nicht proportional mit dem  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis ansteigt hängt damit zusammen, dass bei einer Erhöhung der  $\alpha$ -Pinen-Konzentration zwar zunächst mehr OH aus der Ozonolyse erzeugt werden kann, gleichzeitig aber auch mehr  $\alpha$ -Pinen für eine Reaktion mit dem gebildeten OH zur Verfügung steht. Mit den gemessenen LIF-OH-Konzentrationen folgt, dass die Lebensdauer des Ozons in der dunklen Kammer im Wesentlichen durch die Ausspülzeit ( $\sim 1 \text{ h}$ ) vorgegebene ist. Die Lebensdauer des  $\alpha$ -Pinen beträgt bei 90 ppb Ozon und  $[\text{OH}] = 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  etwa  $\tau_{\alpha\text{-Pinen}} \approx 40 \text{ min}$ . Ozon und  $\alpha$ -Pinen sind demnach tatsächlich gut in der dunklen Kammer durchmischt, und die gebildete OH-Konzentration in der dunklen Kammer sollte ebenfalls homogen verteilt sein.

In der beleuchteten Kammer betragen die mit dem LIF-Instrument gemessenen OH-Konzentrationen bei 0.6 ppb bzw. 5 ppb  $\alpha$ -Pinen in der Kammer etwa  $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  bzw.

$2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  und liegen damit einen Faktor 12 bzw. 3 über den in der dunklen Kammer gemessenen OH-Konzentrationen. Ozon und  $\alpha$ -Pinen sollten zudem in der beleuchteten Kammer durch Photolyse, Ozonolyse bzw. die Reaktion mit OH im Vergleich zur dunklen Kammer deutlich reduziert sein (das Ozonmischungsverhältnis fällt z.B. von 100 ppb auf etwa 55 – 60 ppb). Dadurch wird auch die OH-Produktion aus der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinen in der beleuchteten Kammer reduziert. Daher sollte anzunehmen sein, dass der homogen verteilte Anteil der OH-Produktion gegenüber der Photolyse des Ozons einen geringen Beitrag zur Gesamt-OH-Produktion hat und den Unterschied in der Steigung der Datenkorrelation bei den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten nicht alleine erklären kann.

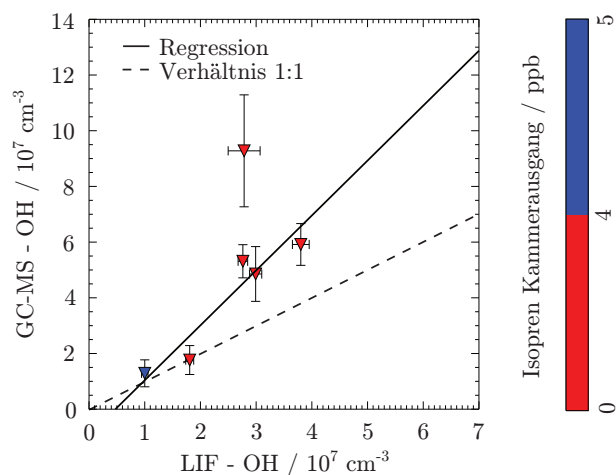
#### 4.) Systematischer Fehler auf den Cyclohexanmessungen in der dunklen Kammer.

Wie in Abschnitt 7.2.2 erwähnt, ist die Cyclohexanmessung, so wie sie bei den hier beschriebenen Experimenten durchgeführt wurde, unempfindlich gegen OH-Radikale, die in der dunklen Kammer z.B. aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen gebildet werden. Um diese OH-Konzentration mit der Cyclohexanmessung zu erfassen, hätte entweder das GC-MS-Instrument regelmäßig zwischen Kammerein- und Kammerausgang umgeschaltet werden müssen, oder es hätte jeweils vor Einstellen der  $\alpha$ -Pinen-Konzentration in der Kammer ein Cyclohexannullpunkt mit ausgeschalteter UV-Lampe ohne  $\alpha$ -Pinen vermessen werden müssen. Beide Verfahren hätten die Messzeit deutlich verlängert. Die erste Variante hätte zudem aufgrund der Mischung der verschiedenen Kammerzuflüsse eine zusätzliche Unsicherheit in die Daten gebracht. Da die  $\alpha$ -Pinen-Messungen im Hinblick auf die zeitlich hoch auflösende LIF-Messung durchgeführt wurden, wurde auf die entsprechende Cyclohexanuntergrundmessung verzichtet. Der Einfluss der OH-Konzentration in der dunklen Kammer von etwa  $[\text{OH}]_{\text{LIF}}^{\text{UV aus}} \approx 4 - 6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (siehe Punkt 3) bedingt eine Abweichung von etwa 4% in der Cyclohexankonzentration. Dieser systematische Fehler kann sich als Fehler von 10 – 30% auf die berechnete OH-Konzentration auswirken. Die genaue Größe des Fehlers ist davon abhängig, wie groß die gemessene Differenz zwischen  $\text{CHEX}_{\text{UV ein}}$  und  $\text{CHEX}_{\text{UV aus}}$  ist. Da der Fehler auf dem Cyclohexannullpunkt in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an  $\alpha$ -Pinen variieren kann, kann dieser Effekt einen Einfluss auf die Steigung der Korrelationsgeraden haben.

Welcher Punkt genau wie starken Einfluss auf die Korrelation der Messdaten hat ist schwierig zu beantworten. Den stärksten Einfluss haben voraussichtlich die Punkte 1 und 4, da die Fehler auf der berechneten OH-Konzentration stark davon abhängen, in welchem Bereich sich die Cyclohexanmesswerte bewegen. Vor allem bei sehr kleinen Differenzen zwischen  $\text{CHEX}_{\text{UV ein}}$  und  $\text{CHEX}_{\text{UV aus}}$ , d.h. bei niedrigen OH-Konzentrationen, kann der Fehler schnell sehr groß werden.

#### Korrelation im Mischsystem

Die aus den Mischsystemexperimenten gewonnenen LIF- und GC-OH-Daten (Abb. 7.14) zeigen, wie die anderen Experimente auch, eine gute Korrelation der beiden Messmethoden. Die Steigung der Korrelationsgerade stimmt innerhalb der Fehler ( $1\sigma$ ) mit denen der Standard- und Isoprenexperimente überein (Tab. 7.4). Auch hier ist der Achsenabschnitt statistisch nicht signifikant.



Ähnlich wie bei den reinen  $\alpha$ -Pinen-Experimenten gibt es auch beim Mischsystem einen systematischen Fehler auf der Cyclohexanmessung in der dunklen Kammer. Die OH-Produktion über die Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinen ist konstant, da die  $\alpha$ -Pinen-Zugabe konstant ist. Die resultierende OH-Konzentration variiert aber mit der Variation des Isoprenmischungsverhältnisses in der dunklen Kammer. Dadurch kann auch bei den Mischsystemexperimenten der Cyclohexannullpunkt Schwankungen unterliegen, die sich auf die Steigung der Korrelation auswirken können. Zudem ist auch beim Mischsystem ein Einfluss auf die räumliche Verteilung der OH-Produktion durch die Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinen zu erwarten.

Dass die ermittelte Steigung der Regressionsgerade mit denen der Standard- und Isoprenexperimente gut übereinstimmt, deutet allerdings darauf hin, dass sich der Fehler auf der Cyclohexanmessung in der dunklen Kammer und der Einfluss der Ozonolyse der VOCs hier nicht stark bemerkbar macht. Anders als bei den reinen  $\alpha$ -Pinen-Messungen wurde die UV-Lampe bei den Mischsystemexperimenten häufiger ein- und ausgeschaltet, so dass der Abstand zwischen Cyclohexannullpunkt ( $\text{CHEX}_{\text{UV aus}}$ ) und Cyclohexanmesspunkt ( $\text{CHEX}_{\text{UV ein}}$ ) zeitlich deutlich kürzer war als bei den reinen  $\alpha$ -Pinen-Experimenten. Daher sind die Cyclohexan- und damit die berechnete GC-OH-Konzentration insgesamt besser bestimmt, was der Grund dafür sein könnte, dass die Korrelationsgerade besser mit denen der Experimente I und II übereinstimmt.

### Fazit

Die gute Korrelation zwischen GC-OH und LIF-OH zeigt, dass die GC-Methode generell zur Quantifizierung der OH-Konzentration in der Reaktionskammer geeignet ist. Allerdings weist die aktuelle Durchführung der GC-Methode nur eine geringe Zeitauflösung mit 1–2 Datenpunkten pro Tag und einen relativ großen statistischen Messfehler von 15–25% (in einigen Fällen auch bis zu 50%) auf. Sie hat allerdings den Vorteil gegenüber der LIF-Messung, einen repräsentativen Kammermittelwert zu liefern. Die LIF-Messungen sind präziser und zeitlich

hochauflösend, liefern aber eine punktuelle Messung, die nicht den Kammermittelwert repräsentiert. Idealerweise könnten die zeitlich hochaufgelösten LIF-Daten für OH-Messungen an der Kammer genutzt werden, wenn sie über Vergleichsmessungen mit der GC-Methode auf repräsentative Kammer-OH-Werte umgerechnet werden können.

Aus den hier beschriebenen Experimenten kann diese Beziehung zwischen punktueller LIF-OH-Messung und räumlich gemittelter GC-Methode abgeleitet werden. Bei den reinen  $\alpha$ -Pinen-Messungen kommt es, wie beschrieben, zu einer prinzipiellen Abweichung in der Korrelation der Messmethoden, deren Ursache noch nicht abschließend geklärt ist. In Frage kommen sowohl Fehler durch die Auslegung der Versuchsdurchführung als auch generelle Schwierigkeiten im Vergleich der beiden Messmethoden durch die oben erwähnte Überlagerung homogener und inhomogener OH-Quellen. Um eine aussagekräftige Korrelation der LIF- und GC-OH-Daten zu erhalten werden daher nur die Daten aus den reinen Isopren- und Standardexperimenten verwendet, für die kein Einfluss homogener OH-Quellen aus der Ozonolyse zu erwarten ist. Aus diesen Daten folgt aus einer durch den Ursprung gezwungenen Regression für die Korrelation zwischen GC-OH-Daten und LIF-OH-Daten:

$$[\text{OH}]_{\text{GC}} = (1.86 \pm 0.07) \cdot [\text{OH}]_{\text{LIF}} \quad (7.8)$$

mit einer Güte von  $r^2 = 0.83$ . Die Abweichung zur frei laufenden Korrelation beträgt etwa 7%. Fraglich bleibt, ob die Korrelation zwischen GC- und LIF-Daten auch in Systemen gilt, in denen der durch die inhomogene UV-Ausleuchtung der Kammer erzeugte OH-Gradient von homogenen OH-Quellen stark überlagert wird (z. B. durch  $\text{HO}_2 + \text{NO}$ ,  $\text{HO}_2 + \text{O}_3$  oder die Ozonolyse von Alkenen). Zudem bleibt zu klären, ob das räumliche Verteilungsmuster der OH-Konzentration generell zeitlich konstant ist und wie stabil damit der gefundene Zusammenhang zwischen Kammermittelwert und Punktmessung ist. Diese Aspekte müssen durch nachfolgende Messungen weiter untersucht werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen allerdings, dass die gefundene Korrelation unter den herrschenden Bedingungen, abgesehen von den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten über einen großen Zeitraum und für einen großen OH-Konzentrationsbereich von  $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$  gültig ist.

## 7.5 Zusammenhang zwischen OH- und VOC-Konzentration

Bei den Experimenten II-IV (siehe Tab. 7.2) wurde gezielt das VOC-Mischungsverhältnis in der Kammer variiert, um die Abhängigkeit der OH-Konzentration vom Isopren- bzw.  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis in der Kammer zu ermitteln. Die Abbildungen 7.15 und 7.16.1 zeigen die mit dem LIF-Instrument gemessenen Gleichgewichts-OH-Konzentrationen (30 Minuten Mittelwerte, interferenzkorrigiert) in Abhängigkeit des am Kammerausgang gemessenen Mischungsverhältnisses des jeweils variierten VOC. Die statistischen  $1\sigma$ -Fehler der OH-Daten sind durch die Mittelwertbildung für die meisten Punkte so klein, dass die Fehlerbalken kleiner als die Datenpunkte sind.

Zunächst ist festzuhalten, dass für alle drei Experimentreihen eine deutliche Abnahme der OH-Konzentration mit zunehmendem Isopren- bzw. zunehmendem  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis zu sehen ist. Bei den Isoprenexperimenten wurden vereinzelt sehr hohe Mischungsverhältnisse am Kammereingang eingestellt, so dass am Ausgang noch bis

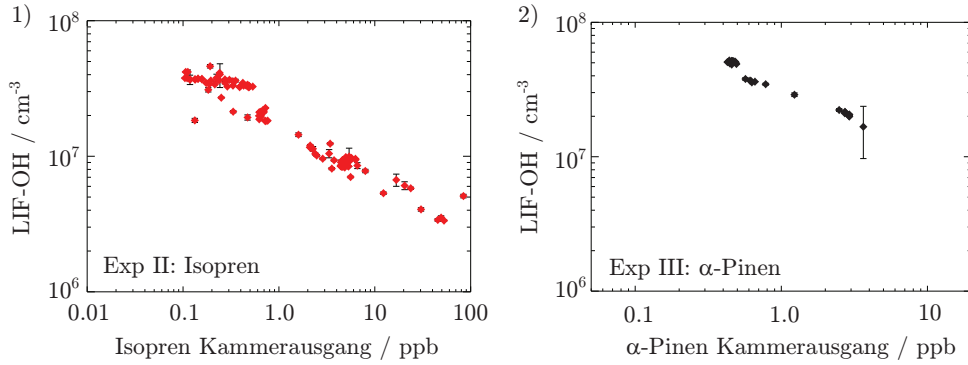


Abbildung 7.15: Abhängigkeit der LIF-OH-Konzentration vom VOC-Mischungsverhältnis in der Kammer bei **1)** Isoprenexperimenten (Exp II) und **2)**  $\alpha$ -Pinen-Experimenten (Exp III). Aufgetragen ist die OH-Konzentration gegen das am Kammerausgang gemessene Mischungsverhältnis des jeweiligen VOC. Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehlerbereich an und sind meist kleiner als die Datenpunkte. Die  $1\sigma$ -Fehler auf den Isopren- bzw.  $\alpha$ -Pinen-Daten liegen bei 5-10% (Isopren) bzw. 3% ( $\alpha$ -Pinen). Für beide VOCs ist eine Abnahme der OH-Konzentration mit zunehmendem VOC-Mischungsverhältnis zu beobachten.

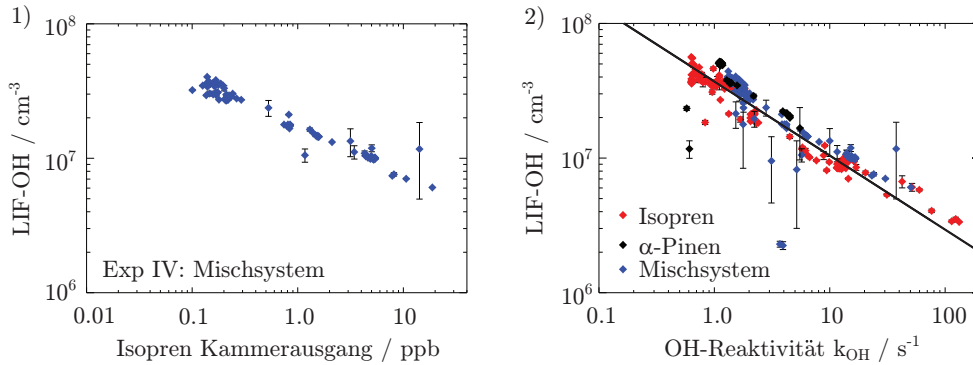


Abbildung 7.16: **1)** VOC-Abhängigkeit bei Mischsystemexperimenten: OH-Konzentration aufgetragen gegen das Isoprenmischungsverhältnis gemessen am Kammerausgang bei konstant 7.5 ppb  $\alpha$ -Pinen in der Kammer. **2)** Abhängigkeit der LIF-OH-Konzentration von der OH-Reaktivität  $k_{OH}$  in der Kammer für Isoprenexperimente (rot),  $\alpha$ -Pinen-Experimente (schwarz) und Mischsystemexperimente (blau).  $k_{OH}$  berechnet aus den Ausgangsmischungsverhältnissen der bekannten VOCs (Isopren,  $\alpha$ -Pinen) und den in Tab. 7.3 angegebenen Untergrundsubstanzen. Für die hier beschriebenen Experimente kann kein Unterschied in der OH-Unterdrückung festgestellt werden. Die Gerade entspricht einer Anpassung von Hand zur Verdeutlichung der Abhängigkeit.

zu 90 ppb Isopren zu messen waren. Bei den  $\alpha$ -Pinen-Experimenten bzw. Mischsystemexperimenten wurden geringere Eingangskonzentrationen gewählt. Die Ausgangsmischungsverhältnisse liegen bei diesen Experimenten bei maximal 4 ppb  $\alpha$ -Pinen (Experiment III) bzw. 11 ppb Isopren (Experiment III).

Abbildung 7.16.2 zeigt die gemessenen LIF-OH-Konzentrationen für die Experimentreihen II-IV aufgetragen gegen die berechnete OH-Gesamtreaktivität in der Kammer ( $k_{\text{OH}}$ ).

Die OH-Reaktivität kann mit den hier vorliegenden Messungen nur abgeschätzt werden. Für die Berechnung wird zunächst die Grundreaktivität der Kammerluft aus den in Tabelle 7.3 angegebenen Untergrundkonzentrationen von CO, NO, NO<sub>2</sub> und HONO sowie dem zugefügten Cyclohexan und Ozon berechnet. Mit den in Tabelle 7.5 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion dieser Substanzen mit OH bei 288 K und 1013 hPa folgt eine Grundreaktivität von etwa  $k'_{\text{OH}} \approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ . Für die Experimente II-IV wird die in der Kammer vorliegende OH-Reaktivität bezüglich Isopren (Exp. II),  $\alpha$ -Pinen (Exp. III) sowie Isopren und  $\alpha$ -Pinen (Exp. IV) jeweils aus den am Kammerausgang gemessenen VOC-Mischungsverhältnissen berechnet. Dabei gilt zu beachten, dass sowohl Isopren als auch  $\alpha$ -Pinen in der Kammer durch das OH im Wesentlichen abgebaut werden. Dabei entstehen Folgeprodukte, die ebenfalls eine Reaktivität gegenüber OH aufweisen, hier in der Berechnung für  $k_{\text{OH}}$  aber unberücksichtigt bleiben. Die Gesamtreaktivität ist dann durch die Grundreaktivität und die Reaktivität bezüglich der in die Kammer eingebrachten VOCs gegeben.

Abbildung 7.16.2 zeigt, dass die OH-Konzentrationen in allen drei Experimentreihen einen ähnlichen Verlauf mit  $k_{\text{OH}}$  zeigen. Die OH-Konzentration nimmt dabei mit zunehmendem  $k_{\text{OH}}$  kontinuierlich ab. Die schwarze Gerade entspricht einer Anpassung proportional zu  $k_{\text{OH}}^n$  der Daten von Hand und soll den generellen Verlauf der OH-Konzentration mit der OH-Reaktivität verdeutlichen.

Die Messungen bestätigen damit, dass die in der Kammer gemessene OH-Konzentration mit steigendem Isopren- und  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis in der Kammer abnimmt. Dabei sind auf Basis der hier gezeigten Daten keine Abweichungen vom erwarteten Verlauf und damit keine Hinweise auf eine „nicht-klassische“-Recyklierung bei der Oxidation von Isopren in der Reaktionskammer zu sehen.

Tabelle 7.5: Geschwindigkeitskonstanten für die Berechnung der OH-Reaktivität in der Reaktionskammer für 288 K und 1013 hPa. Entnommen aus Atkinson et al. (2004) und Atkinson et al. (2006). Die (bekannten) Untergrundsubstanzen summieren sich zu  $k'_{\text{OH}} \approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ .

Substanz X	$k_{\text{OH}+\text{X}} / \text{s}^{-1}$
O <sub>3</sub>	$6.5 \cdot 10^{-14}$
CO	$2.1 \cdot 10^{-13}$
NO <sub>2</sub>	$7.5 \cdot 10^{-11}$
NO	$1.6 \cdot 10^{-11}$
HONO	$6.2 \cdot 10^{-12}$
Isopren	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$\alpha$ -Pinen	$5.5 \cdot 10^{-11}$



## 7.6 Nukleationsunterdrückung durch Isopren und OH

Im vorangegangenen Abschnitt wird gezeigt (Abb. 7.15.1), dass die OH-Konzentration in der Reaktionskammer mit zunehmender Isoprenkonzentration in der Kammer stark abnimmt. In Mentel et al. (2009) wird beschrieben, dass es einen Zusammenhang zwischen der OH-Radikalkonzentration und der Partikelbildung aus biogenen VOC-Gemischen gibt. In Kiendler-Scharr et al. (2009) wird zudem gezeigt, dass die Partikelbildung durch Isopren unterdrückt werden kann, was auf die Unterdrückung der OH-Konzentration durch Isopren zurückgeführt wird. Im Rahmen der mit dem LIF-Instrument an der Pflanzenkammer durchgeführten Messungen konnte dieser Zusammenhang weiter verifiziert werden. Dazu wurde die Pflanzenkammer mit der Reaktionskammer gekoppelt, um die VOC-Emissionen von Pappeln des Typs *Populus X canescens* aus der Pflanzenkammer in die Reaktionskammer zu leiten und dort die Partikelbildung bei der Oxidation des VOC-Gemischs zu untersuchen. Die gewählten Pappeln zeigen eine Isoprenemission, die eine starke Abhängigkeit von der Lichtintensität hat, mit der die Pflanzen beleuchtet werden. Die Pflanze passt dabei die Isoprenemissionsrate innerhalb weniger Minuten an die neue Beleuchtungssituation an. Die weiteren VOC-Emissionen der Pflanze (Sesquiterpene mit  $\alpha$ -Farnesen als Hauptkomponente und aromatische VOCs mit Methylsalicylat als Hauptkomponente) ändern sich dagegen nur sehr langsam über mehrere Stunden. Durch Schalten der HQI-Lampen in der Pflanzenkammer kann daher die Isoprenemission schnell variiert werden, ohne das weitere VOC-Gemisch stark zu stören. Abbildung 7.17 zeigt den Ablauf solch einer Pflanzenmessung. Zu Beginn der Messung ist die UV-Lampe in der Reaktionskammer ausgeschaltet und die HQI-Lampen in der Pflanzenkammer sind eingeschaltet. Die Pflanze emittiert neben einem VOC-Gemisch auch Isopren, das am Eingang der Reaktionskammer gemessen wird (grüne Dreiecke). Bevor die UV-Lampe in der Reaktionskammer eingeschaltet wird (blaue Linie), sind die OH-Konzentration (schwarze Rauten) und die Partikelzahl (rote Linie) in der Reaktionskammer Null. Mit Einschalten der UV-Lampe (gegen 10:30 Uhr) steigen die OH-Konzentration und die Partikelzahl, erreichen aber nur relativ niedrige Werte. Gegen 14:15 Uhr (senkrechte schwarze Linie) werden die HQI-Lampen in der Pflanzenkammer ausgeschaltet. Ab diesem Zeitpunkt emittiert die Pappel kein Isopren mehr, die Emissionen der weiteren VOCs ändern sich nur langsam. In der Reaktionskammer fällt die Isoprenkonzentration und die OH-Konzentration steigt. Kurze Zeit nach dem Anstieg der OH-Radikalkonzentration beginnt auch die Partikelzahl in der Reaktionskammer sehr schnell zu steigen. Das Bild zeigt die enge Kopplung zwischen Isoprenkonzentration, OH-Radikalkonzentration und Partikelzahl und bestätigt die in Mentel et al. (2009) und Kiendler-Scharr et al. (2009) beschriebenen Messungen. Ohne OH-Radikale gibt es trotz des VOC-Gemischs und etwa 56 ppb Ozon in der Reaktionskammer keine Partikelbildung. Erst mit dem Anstieg der Radikalkonzentration kommt es zur Bildung von Partikeln, die aber erst sehr effizient ablaufen kann, wenn die OH-Radikale nicht mehr durch Isopren stark unterdrückt werden.

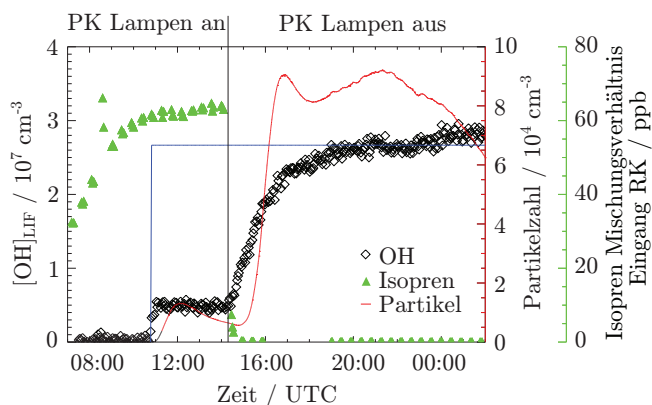


Abbildung 7.17: Pflanzenexperiment: LIF-OH-Konzentration (schwarze Rauten), Isoprenmischungsverhältnis am Kammereingang (grüne Dreiecke) und Partikelzahl (rote Linie) in der Reaktionskammer bei der Oxidation realer Pappelmissionen. Die Isoprenemission der Pflanze wird über die Beleuchtung in der Pflanzenkammer gesteuert. Die blaue Linie zeigt den Status der UV-Lampe an.

## 7.7 Zusammenfassung der Pflanzenkammermessungen

Die direkten LIF-OH-Messungen an der Pflanzenkammer zeigen, dass die dort in der Regel genutzte, indirekte Bestimmung der OH-Konzentration aus dem Abbau von VOCs (hier Cyclohexan) gut mit den direkten Messungen korreliert. Es kann gezeigt werden, dass in Systemen ohne signifikanten Eintrag homogen verteilter OH-Quellen über den hier vorliegenden Messzeitraum ein konstantes Verhältnis zwischen den direkten und indirekten OH-Messungen bestand. Es wird zudem gezeigt, dass dieser Unterschied in den ermittelten OH-Konzentrationen sehr wahrscheinlich auf die inhomogene Verteilung der OH-Konzentration aufgrund des Strahlungsfelds der zur Ozonphotolyse eingesetzten Lampe zurückzuführen ist. Die indirekte OH-Methode stellt dabei in guter Näherung eine über das Kammervolumen gemittelte OH-Konzentration dar, wohingegen das LIF-Instrument eine räumliche Punktmessung darstellt. Bezüglich der Einflüsse von homogen verteilten OH-Quellen, z. B. aus der Ozonolyse von Alkenen, auf die Korrelation zwischen direkter und indirekter OH-Messung, sollten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Mit Hilfe der LIF-Messungen kann bestätigt werden, dass die OH-Konzentration in der Kammer durch die Zugabe von Isopren und  $\alpha$ -Pinen stark unterdrückt wird. Dabei gibt es unter den hier beschriebenen Bedingungen (niedrige NO- und niedrige CO-Konzentrationen) keine Hinweise auf „nicht-klassische“ OH-Quellen in Gegenwart hoher Isoprenmischungsverhältnisse.

Die zeitlich hoch aufgelöste Messung mit dem LIF-Instrument zeigt zudem den engen Zusammenhang zwischen OH-Konzentration, Isoprenkonzentration und Partikelbildung bei der Oxidation biogener Pappelmissionen.



## Zusammenfassung und Ausblick

Die präzise Messung zeitlich und räumlich hoch variabler Konzentrationen von OH-Radikalen stellt eine besondere Anforderung an die Messtechnik dar. Die Kenntnis der OH-Radikalkonzentrationen ist aber von sehr großer Bedeutung für das Verständnis der Selbstreinigungsfähigkeit unserer Atmosphäre und damit für Prozesse, die Einfluss auf unser Klima und die allgemeine Luftqualität haben.

In dieser Arbeit wird die Entwicklung und Charakterisierung eines neuen, mobilen Instruments zur Messung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz vorgestellt. Grundlage für die Neuentwicklung ist die geplante Anwendung des Instruments bei Flugzeugeinsätzen in der freien Troposphäre, insbesondere auf dem Forschungsflugzeug HALO. Aufgrund der besonderen Bedingungen in diesem Anwendungsbereich wie hohe Flugeschwindigkeiten (ca. 250 m/s) und große Druckdifferenzen (1000 – 120 hPa, Boden - 15.5 km Höhe) werden besondere Anforderungen an das neue Instrument gestellt, die es grundlegend gegenüber den am Forschungszentrum Jülich bestehenden Systemen verändert.

Für die Flugzeuganwendung wird ein spezielles Lufteinlasssystem benötigt, dessen Entwicklung im Rahmen dieser Arbeit unterstützt wurde. Durch die Nutzung des Einlasssystems wird der Abstand zwischen Luftsammelpunkt (Düse) und Nachweisvolumen (in der Messzelle) bei den neuen Messzellen gegenüber den bisher genutzten Zellen deutlich vergrößert, so dass ein Lufteinlassrohr notwendig wird. Dieses ändert die Strömungsbedingungen in der Messzelle und führt dadurch zu einer Modifikation der Nachweisempfindlichkeit durch OH-Wandverluste und zu einem stärkeren Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz durch Mehrfachbeschuss der langsamen Gasströmung durch den Laser. Beide Parameter sind bei Flug-einsätzen in der freien Troposphäre stark von der Änderung des Außendrucks, der Außentemperatur und des Wasserdampfgehalts abhängig.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Modell zur Beschreibung der Nachweisempfindlichkeit des neuen Instruments entwickelt, mit dem insbesondere die Höhenabhängigkeit des OH-Nachweises modelliert werden kann. Es wird gezeigt, dass bei der Modellbeschreibung der Nachweisempfindlichkeit für die Ausbeute der OH\*-Fluoreszenz zusätzliche Korrekturterme bezüglich der Laserpulsbreite und des detektorspezifischen Anstiegs der Photonennachweisempfindlichkeit berücksichtigt werden müssen, die bei bisherigen Modellbetrachtungen unberücksichtigt blieben. Die Nachweisempfindlichkeit wird am Boden durch Charakterisierungsmessungen bezüglich Zellendruck-, Wasserdampfmischungsverhältnis, Laserleistung

und Pulswiederholffrequenz untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse werden mit dem entwickelten Modell verglichen, und zeigen innerhalb der Unsicherheit der Modellrechnung von etwa  $\pm 50\%$  eine gute Übereinstimmung. Trotz der Radikalverluste im Einlassrohr wird mit dem neuen Instrument gegenüber älteren Versionen eine bessere Nachweisempfindlichkeit von  $C_{\text{OH}} = 0.32 \text{ cts} \cdot (\text{mW} \cdot \text{s} \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3})^{-1}$  (bei 3.6 hPa Zellendruck und Einsatz am Boden) erreicht. Gründe hierfür sind unter anderem eine verbesserte Detektionsoptik sowie ein größeres Beobachtungsvolumen in der Messzelle aufgrund der langsamen und ausgedehnten Gasströmung. Mit Hilfe des Modells können die am Boden gewonnenen Ergebnisse auf verschiedene Flughöhen übertragen werden. Dabei wird gezeigt, dass mit zunehmender Höhe bei geeigneter Wahl der Betriebsparameter wie Saugvermögen der Pumpe und Durchmesser der eingesetzten Düse mit einer deutlichen Verbesserung der Empfindlichkeit gerechnet werden kann. Wird z. B. in 10 km Höhe beim gleichen Zellendruck wie am Boden gearbeitet (jeweils 3.6 hPa), verbessert sich die Empfindlichkeit etwa um einen Faktor 3.5. Allerdings zeigen die Rechnungen auch, dass die optimalen Bedingungen nur in einem bestimmten Höhenbereich erreicht werden, der von der Wahl des Düsendurchmessers und dem Saugvermögen der Pumpe abhängt. Oberhalb und unterhalb dieses Höhenbereichs ist mit einem Abfall der Empfindlichkeit zu rechnen.

Durch die langen Einlassrohre ist die Strömungsgeschwindigkeit der Luft in der neuen Messzelle deutlich langsamer als bei den bisherigen LIF-Instrumenten. Dadurch steigt der Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz durch Mehrfachbeschuss der Probenluft durch den Laser stark an. Für die im neuen Instrument zu erwartende Ozon-Wasser-Interferenz wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ein Modell entwickelt, mit dem auch die Höhenabhängigkeit der Interferenz modelliert werden kann. Das Modell wird mit Hilfe von Charakterisierungsmessungen bezüglich Ozon-, Wasserdampf-, Zellendruck-, Laserleistungs- und Pulsratenabhängigkeit der Interferenz am Boden verifiziert. Dabei zeigen Messung und Modellrechnung abgesehen von der Wasserdampfabhängigkeit eine gute Übereinstimmung und geben einen Hinweis darauf, dass das Modell die zelleninternen Parameter der Nachweisempfindlichkeit sehr gut wiedergibt. Die Messungen zeigen, dass sich die Interferenz bei geeigneter Wahl der Betriebsparameter wie Pulswiederholffrequenz, Düsendurchmesser und Saugvermögen der Pumpe sowohl am Boden als auch beim Einsatz in der freien Troposphäre unter die Nachweisgrenze des neuen Instruments und unterhalb relevanter Außenluft-OH-Konzentrationen bringen lässt.

Die hier vorgestellten Messungen und Modellrechnungen zur OH-Nachweisempfindlichkeit und Ozon-Wasser-Interferenz zeigen insgesamt, dass mit dem neuen Instrument interferenzfreie Außenluft-OH-Messungen in einem großen Höhenbereich vom Boden bis in die obere Troposphäre möglich sind. Abhängig von der geplanten Flughöhe müssen dafür aber insbesondere die Parameter für Düsendurchmesser, Saugvermögen der eingesetzten Pumpe und die Pulswiederholffrequenz des Lasers festgelegt werden, um eine optimale OH-Nachweisempfindlichkeit und -Nachweisgrenze bei möglichst geringem Einfluss der Ozon-Wasser-Interferenz auf der gewünschten Flughöhe zu erreichen. Die entwickelten Modelle helfen dabei, diese Parameter im Vorhinein festzulegen.

Da sich die Bereitstellung und Zulassung des Forschungsflugzeug HALO verzögert hat, wurden erste Testmessungen mit dem neuen Instrument an der Jülicher Plant Aerosol Atmosphere Chamber (JPAC) durchgeführt. Sie zeigen eine gute Langzeitstabilität des neuen Systems, die insbesondere im Hinblick auf die geplante Anwendung des Instruments auf dem Zeppelin NT von großer Bedeutung ist. Im Rahmen der Messungen an der JPAC

---

wird die LIF-OH-Messung mit der an der Kammer genutzten, indirekten OH-Bestimmung aus dem Abbau von Cyclohexan verglichen. Für verschiedene Experimente wird über einen großen OH-Konzentrationsbereich von  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  –  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  eine gute Korrelation der beiden Methoden mit einem konstanten Korrelationsfaktor von  $1.9 \pm 0.1$  gefunden. Damit kann die indirekte OH-Bestimmung durch die direkten LIF-Messungen bestätigt werden. Es wird zudem gezeigt, dass die indirekte Methode im Gegensatz zur LIF-Messung, die eine Punktmessung darstellt, ein gutes Maß für die mittlere OH-Konzentration in der Kammer darstellt. Der Unterschied der beiden Methoden ist dabei vermutlich hauptsächlich davon abhängig, dass die OH-Konzentration in der Kammer aufgrund der inhomogenen Beleuchtung der Kammer einen starken Gradienten zeigt. In Experimenten zum Isopren- und  $\alpha$ -Pinen-Abbau in der Reaktionskammer wird mit Hilfe der LIF-Messungen bestätigt, dass die OH-Konzentration in der Kammer durch Zugabe von Isopren und  $\alpha$ -Pinen stark unterdrückt wird. Anhand einer Messung mit realen Pflanzenemissionen wird zudem mit den zeitlich hoch aufgelösten LIF-OH-Daten ein enger Zusammenhang zwischen Isoprenkonzentration, OH-Radikalkonzentration und der Bildung neuer Partikel bestätigt. In der Messung wird gezeigt, dass es nicht zur Partikelbildung kommt, solange die Radikalkonzentration stark durch Isopren unterdrückt.

Das in dieser Arbeit beschriebene Instrument wird in Zukunft als Standardinstrument für Feldmesskampagnen eingesetzt. Die HALO-Messkampagne OMO, bei der das neue Instrument zum ersten Mal in der freien Troposphäre zum Einsatz kommt, soll im Sommer 2013 stattfinden. Zu dieser Kampagne wird das komplette System mit dem hier beschriebenen Einlasssystem und den modifizierten Messzellen zum Einsatz kommen. Im Frühjahr und Sommer 2012 wird das Instrument in einer leicht abgewandelten Version auf dem Zeppelin NT im Rahmen der PEGASOS Kampagne eingesetzt. Dazu wird das Instrument, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, in der Zeppelin-Konfiguration ohne Einlasssystem und mit dem Messzellentyp I ohne Einlassrohre betrieben. Vor diesen Anwendungen steht noch die vollständige Charakterisierung des  $\text{HO}_2$ -Messkanals, insbesondere unter den in Fuchs et al. (2011) beschriebenen Interferenzerscheinungen aus. Zudem sind weitere Tests mit dem OH-Messkanal im Hinblick auf die Wasserdampfabhängigkeit der Interferenz notwendig. Im Sommer 2011 werden erste Testflüge mit dem Einlasssystem auf HALO durchgeführt, um die Auswirkungen des Systems auf die Flugeigenschaften des Flugzeugs zu überprüfen und die Funktionalität des Systems zu testen.

Die an der Pflanzenkammer gewonnenen Erkenntnisse über den Betrieb des neuen Instruments werden bis zum Start der ersten Messkampagne im April 2012 dazu genutzt, die Steuerung und Datenaufnahme des Systems weiter zu optimieren. Die aus den Kammermessungen gewonnenen Daten sollen zudem dazu genutzt werden, die Korrelation der direkten und indirekten OH-Bestimmung an der Kammer weiter zu analysieren. Dabei sollte vor allem der Einfluss homogener verteilter OH-Quellen auf das Verhältnis der beiden OH-Bestimmungsmethoden mit Modellrechnungen untersucht werden. Zudem steht eine weitere Auswertung des Einflusses der Isoprenoxidation auf die OH-Konzentration in der Kammer, auch im Vergleich zu Modellrechnungen, aus.



# Literaturverzeichnis

- [Ariya et al. 2000] ARIYA, Parisa A. ; SANDER, Rolf ; CRUTZEN, Paul J.: Significance of HO<sub>x</sub> and peroxides production due to alkene ozonolysis during fall and winter: A modeling study. In: *J. Geophys. Res.* 105 (2000), Nr. D14, S. 17721–17738
- [Aschmutat et al. 1994] ASCHMUTAT, U. ; HESSLING, M. ; HOLLAND, F. ; HOFZUMAHAUS, A.: *A tunable source of hydroxyl (OH) and hydroperoxy (HO<sub>2</sub>) radicals: In the range between 10<sup>6</sup> and 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup>*. Brussels : European Commission, 1994
- [Atkinson 1997] ATKINSON, R: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds .1. Alkanes and alkenes. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997), Nr. 2, S. 215–290
- [Atkinson 2000] ATKINSON, R: Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), Nr. 12-14, S. 2063–2101
- [Atkinson et al. 2004] ATKINSON, R. ; BAULCH, D. L. ; COX, R. A. ; CROWLEY, J. N. ; HAMPSON, R. F. ; HYNES, R. G. ; JENKIN, M. E. ; ROSSI, M. J. ; TROE, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004), Nr. 6, S. 1461–1738
- [Atkinson et al. 2006] ATKINSON, R. ; BAULCH, D. L. ; COX, R. A. ; CROWLEY, J. N. ; HAMPSON, R. F. ; HYNES, R. G. ; JENKIN, M. E. ; ROSSI, M. J. ; TROE, J. ; SUBCOMMITTEE, IUPAC: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), Nr. 11, S. 3625–4055
- [Atkinson und Arey 2003] ATKINSON, Roger ; AREY, Janet: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. In: *Atmospheric Environment* 37 (2003), Nr. Supplement 2, S. 197–219
- [Bailey et al. 1999] BAILEY, A. E. ; HEARD, D. E. ; HENDERSON, D. A. ; PAUL, P. H.: Collisional quenching of OH(*A*<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, *v*' = 0) by H<sub>2</sub>O between 211 and 294 K and the development of a unified model for quenching. In: *Chemical Physics Letters* 302 (1999), S. 132–138
- [Bailey et al. 1997] BAILEY, Angela E. ; HEARD, Dwayne E. ; PAUL, Phillip H. ; PILLING, Michael J.: Collisional quenching of OH (*A*<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, *v*' = 0) by N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> between 204 and 294 K. Implications for atmospheric measurements of OH by laser-induced fluorescence. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997), Nr. 16, S. 2915–2920



- [Bey et al. 2001] BEY, Isabelle ; AUMONT, Bernard ; TOUPANCE, Gérard: A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere. 2. Origin and evolution of HO x. In: *J. Geophys. Res.* 106 (2001), Nr. D9, S. 9991–10001
- [Cantrell et al. 1997] CANTRELL, Christopher A. ; ZIMMER, Audrey ; TYNDALL, Geoffrey S.: Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm. In: *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997), Nr. 17, S. 2195–2198
- [COESA 1976] COESA: *U.S. Standard Atmosphere*. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1976
- [Creasey et al. 1997] CREASEY, D. J. ; HALFORD-MAW, P. A. ; HEARD, D. E. ; PILLING, M. J. ; WHITAKER, B. J.: Implementation and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere by laser-induced fluorescence. In: *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 93 (1997), Nr. 16, S. 2907–2913
- [Crosley 1995] CROSLEY, D. ; BARKER, John R. (Hrsg.): *Laser fluorescence detection of atmospheric hydroxyl radicals, Chapter 8 in "Progress and problems in atmospheric chemistry"*. World Scientific, 1995
- [Dimpfl und Kinsey 1979] DIMPFL, William L. ; KINSEY, James L.: Radiative lifetimes of OH(A <sup>2</sup>Σ) and Einstein coefficients for the A-X system of OH and OD. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 21 (1979), Nr. 3, S. 233–241
- [DLR 2009a] DLR: *HALO DLR*. 2009. – URL <http://www.halo.dlr.de/index.html>
- [DLR 2009b] DLR: *HALO Missions*. 2009. – URL <http://www.halo.dlr.de/scope/missions.html>
- [Dorn et al. 1995] DORN, H.-P. ; NEUROTH, R. ; HOFZUMAHAUS, A.: Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, v' = 0 ← X<sup>2</sup>Π, v' = 0 band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements. In: *J. Geophys. Res.* 100 (1995), S. 7397–7409
- [Ehhalt 1999] EHHALT, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), S. 5401–5408
- [Eisele et al. 1997] EISELE, F. L. ; MAULDIN, III ; TANNER, D. J. ; FOX, J. R. ; MOUCH, T. ; SCULLY, T.: An inlet/sampling duct for airborne OH and sulfuric acid measurements. In: *J. Geophys. Res.* 102 (1997), S. 27,993–28,001
- [Engel et al. 1992] ENGEL, V. ; STAEMMLER, V. ; VANDER WAL, R. L. ; CRIM, F. F. ; SENSION, R. J. ; HUDSON, B. ; ANDRESEN, P. ; HENNIG, S. ; WEIDE, K. ; SCHINKE, R.: Photodissociation of water in the first absorption band: a prototype for dissociation on a repulsive potential energy surface. In: *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), Nr. 8, S. 3201–3213
- [Faloona et al. 2004] FALOONA, I. C. ; TAN, D. ; LEHSE, R. L. ; HAZEN, N. L. ; FRAME, C. L. ; SIMPAS, J. B. ; HARDER, H. ; MARTINEZ, M. ; CARLO, P. D. ; REN, X. ; BRUNE,

- W. H.: A Laser-induced fluorescence Instrument for Detecting tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: Characteristics and calibration. In: *J. Atmos. Chem.* 47 (2004), S. 139–167
- [Finlayson-Pitts und Jr. 2000] FINLAYSON-PITTS, B. J. ; JR., J. N. P.: San Diego : Academic Press, 2000. – – S
- [Fuchs 2006] FUCHS, H.: *Measuerments of peroxy radicals using laser-induced fluorescence technique*, Humboldt University Berlin, Dissertation, 2006
- [Fuchs et al. 2011] FUCHS, H. ; BOHN, B. ; HOFZUMAHAUS, A. ; HOLLAND, F. ; LU, K. D. ; NEHR, S. ; ROHRER, F. ; WAHNER, A.: Detection of HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO<sub>2</sub> radicals. In: *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 4 (2011), Nr. 1, S. 1255–1302
- [Fuchs et al. 2008] FUCHS, H. ; HOFZUMAHAUS, A. ; HOLLAND, F.: Measurement of tropospheric RO<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> radicals by a laser-induced fluorescence instrument. In: *Rev. Sci. Instrum.* 79 (2008), S. 084104
- [German 1975] GERMAN, K. R.: Direct measurement of the radiative lifetimes of the  $A^2\Sigma^+, v' = 0$  states of OH and OD. In: *J. Chem. Phys.* 62 (1975), Nr. 7, S. 2584–2587
- [German 1976] GERMAN, K. R.: Collision and quenching cross sections in the  $A'^2\Sigma^+$  state of OH and OD. In: *J. Chem. Phys.* 64 (1976), Nr. 10, S. 4065–4068
- [Hard et al. 1992] HARD, T. M. ; MEHRABZADEH, A. A. ; CHAN, C. Y. ; O'BRIEN, R. J.: FAGE Measurements of Tropospheric HO With Measurements and Model of Interferences. In: *J. Geophys. Res.* 97 (1992), Nr. D9, S. 9795–9817
- [Hard et al. 2002] HARD, Thomas M. ; GEORGE, Linda A. ; O'BRIEN, Robert J.: An Absolute Calibration for Gas-Phase Hydroxyl Measurements. In: *Environmental Science & Technology* 36 (2002), Nr. 8, S. 1783–1790
- [Hard et al. 1984] HARD, Thomas M. ; O'BRIEN, Robert J. ; CHAN, Cornelius Y. ; MEHRABZADEH, Ahmad A.: Tropospheric free radical determination by fluorescence assay with gas expansion. In: *Environmental Science & Technology* 18 (1984), Nr. 10, S. 768–777
- [Hausmann et al. 1997] HAUSMANN, Martin ; BRANDENBURGER, Uwe ; BRAUERS, Theo ; DORN, Hans-Peter: Detection of tropospheric OH radicals by long-path differential-optical-absorption spectroscopy: Experimental setup, accuracy, and precision. In: *J. Geophys. Res.* 102 (1997), Nr. D13, S. 16011–16022
- [Heard und Pilling 2003] HEARD, Dwayne E. ; PILLING, Michael J.: Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Troposphere. In: *Chemical Reviews* 103 (2003), Nr. 12, S. 5163–5198
- [Heßling 1996] HESSLING, Martin: *In-situ Messung troposphärischer Hydroxylradikale mittels Laser-induzierter Fluoreszenz*, Universität Bonn, Dissertation, 1996
- [Hewitt et al. 2010] HEWITT, C. N. ; LEE, J. D. ; MACKENZIE, A. R. ; BARKLEY, M. P. ; CARSLAW, N. ; CARVER, G. D. ; CHAPPELL, N. A. ; COE, H. ; COLLIER, C. ; COMMANE, R. ; DAVIES, F. ; DAVISON, B. ; DICARLO, P. ; DI MARCO, C. F. ; DORSEY, J. R. ;

- EDWARDS, P. M. ; EVANS, M. J. ; FOWLER, D. ; FURNEAUX, K. L. ; GALLAGHER, M. ; GUENTHER, A. ; HEARD, D. E. ; HELFTER, C. ; HOPKINS, J. ; INGHAM, T. ; IRWIN, M. ; JONES, C. ; KARUNAHARAN, A. ; LANGFORD, B. ; LEWIS, A. C. ; LIM, S. F. ; MACDONALD, S. M. ; MAHAJAN, A. S. ; MALPASS, S. ; McFIGGANS, G. ; MILLS, G. ; MISZTAL, P. ; MOLLER, S. ; MONKS, P. S. ; NEMITZ, E. ; NICOLAS-PEREA, V. ; OETJEN, H. ; ORAM, D. E. ; PALMER, P. I. ; PHILLIPS, G. J. ; PIKE, R. ; PLANE, J. M. C. ; PUGH, T. ; PYLE, J. A. ; REEVES, C. E. ; ROBINSON, N. H. ; STEWART, D. ; STONE, D. ; WHALLEY, L. K. ; YIN, X.: Overview: oxidant and particle photochemical processes above a south-east Asian tropical rainforest (the OP3 project): introduction, rationale, location characteristics and tools. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 1, S. 169–199
- [Hofzumahaus et al. 1996] HOFZUMAHAUS, A. ; ASCHMUTAT, U. ; HESSLING, M. ; HOLLAND, F. ; EHHALT, D. H.: The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN Field Campaign. In: *Geophys. Res. Lett.* 23 (1996), Nr. 18, S. 2541–2544
- [Hofzumahaus et al. 1997] HOFZUMAHAUS, A. ; BRAUERS, T. ; ASCHMUTAT, U. ; BRANDENBURGER, U. ; DORN, H.P. ; HAUSMANN, M. ; HESSLING, M. ; HOLLAND, F. ; PLASS DÜLMER, C. ; SEDLACEK, M. ; WEBER, M. ; EHHALT, D. H.: Reply. In: *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997), Nr. 23, S. 3039–3040
- [Hofzumahaus und Holland 1993] HOFZUMAHAUS, A. ; HOLLAND, F.: Laser-induced fluorescence based detection system for measurement of tropospheric OH using 308nm excitation at low pressure. In: *Proc. SPIE* 1715 (1993), S. 163–173
- [Hofzumahaus et al. 2009] HOFZUMAHAUS, Andreas ; ROHRER, Franz ; LU, Keding ; BOHN, Birger ; BRAUERS, Theo ; CHANG, Chih-Chung ; FUCHS, Hendrik ; HOLLAND, Frank ; KITA, Kazuyuki ; KONDO, Yutaka ; LI, Xin ; LOU, Shengrong ; SHAO, Min ; ZENG, Limin ; WAHNER, Andreas ; ZHANG, Yuanhang: Amplified trace gas removal in the troposphere. In: *Science* 324 (2009), Nr. 5935, S. 1702–1704
- [Holland et al. 1995] HOLLAND, F. ; LING, M. H. ; HOFZUMAHAUS, A.: In situ measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence - a description of the KFA instrument. In: *J. Atmos. Sci.* 52 (1995), Nr. 19, S. 3393–3401
- [Holland et al. 2003] HOLLAND, Frank ; HOFZUMAHAUS, Andreas ; SCHÄFER, Jürgen ; KRAUS, Alexander ; PÄTZ, Hans-Werner: Measurements of OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ. In: *J. Geophys. Res.* 108 (2003), S. 8246
- [Häselser 2010] HÄSELER, R.: *persönliche Mitteilung*. 2010
- [IEK8 2011] IEK8: *Institut für Energie und Klimaforschung: Troposphäre (IEK-8), Forschungszentrum Jülich*. 2011. – URL <http://www.fz-juelich.de/iek/iek-8>
- [IPCC 2007] IPCC ; SOLOMON, S. (Hrsg.) ; QIN, D. (Hrsg.) ; MANNING, M. (Hrsg.) ; CHEN, Z. (Hrsg.) ; MARQUIS, M. (Hrsg.) ; AVERYT, K.B. (Hrsg.) ; TIGNOR, M. (Hrsg.) ; (EDS.), H.L. M. (Hrsg.): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution*

of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. – 996 S

- [Ivanov et al. 2007] IVANOV, Andrey V. ; TRAKHTENBERG, Sofia ; BERTRAM, Allan K. ; GERSHENZON, Yulii M. ; MOLINA, Mario J.: OH, HO<sub>2</sub>, and Ozone Gaseous Diffusion Coefficients. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 9, S. 1632–1637
- [Jacob 1999] JACOB, D. J.: *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999
- [Kanaya et al. 2001] KANAYA, Yugo ; SADANAGA, Yasuhiro ; HIROKAWA, Jun ; KAJII, Yoshizumi ; AKIMOTO, Hajime: Development of a Ground-Based LIF Instrument for Measuring HO<sub>x</sub> Radicals: Instrumentation and Calibrations. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 38 (2001), Nr. 1, S. 73–110
- [Kiendler-Scharr et al. 2009] KIENDLER-SCHARR, A. ; WILDT, J. ; DAL MASO, M. ; HOHAUS, T. ; KLEIST, E. ; MENTEL, T. F. ; TILLMANN, R. ; UERLINGS, R. ; SCHURR, U. ; WAHNER, A.: New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. In: *Nature* 461 (2009), Nr. 7262, S. 381–384
- [Kleffmann et al. 2005] KLEFFMANN, Jörg ; GAVRILOAIEI, Traian ; HOFZUMAHAUS, Andreas ; HOLLAND, Frank ; KOPPMANN, Ralf ; RUPP, Lutz ; SCHLOSSER, Eric ; SIESE, Manfred ; WAHNER, Andreas: Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest. In: *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005), Nr. 5
- [Kleffmann et al. 2003] KLEFFMANN, Jörg ; KURTENBACH, Ralf ; LÖRZER, Jutta ; WIESEN, Peter ; KALTHOFF, Norbert ; VOGEL, Bernhard ; VOGEL, Heike: Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid–Part I: Field measurements. In: *Atmospheric Environment* 37 (2003), Nr. 21, S. 2949–2955
- [Kolb et al. 2010] KOLB, C. E. ; COX, R. A. ; ABBATT, J. P. D. ; AMMANN, M. ; DAVIS, E. J. ; DONALDSON, D. J. ; GARRETT, B. C. ; GEORGE, C. ; GRIFFITHS, P. T. ; HANSON, D. R. ; KULMALA, M. ; McFIGGANS, G. ; PÖSCHL, U. ; RIIPINEN, I. ; ROSSI, M. J. ; RUDICH, Y. ; WAGNER, P. E. ; WINKLER, P. M. ; WORSNOP, D. R. ; O’ DOWD, C. D.: An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 21, S. 10561–10605
- [Kubistin et al. 2010] KUBISTIN, D. ; HARDER, H. ; MARTINEZ, M. ; RUDOLF, M. ; SANDER, R. ; BOZEM, H. ; EERDEKENS, G. ; FISCHER, H. ; GURK, C. ; KLUEPFEL, T. ; KOENIGSTEDT, R. ; PARCHATKA, U. ; SCHILLER, C. L. ; STICKLER, A. ; TARABORRELLI, D. ; WILLIAMS, J. ; LELIEVELD, J.: Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 19, S. 9705–9728
- [Kulmala et al. 2004] KULMALA, M. ; SUNI, T. ; LEHTINEN, K. E. J. ; DAL MASO, M. ; BOY, M. ; REISSELL, A. ; RANNIK, Ü. ; AALTO, P. ; KERONEN, P. ; HAKOLA, H. ; BÄCK, J. ; HOFFMANN, T. ; VESALA, T. ; HARI, P.: A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004), Nr. 2, S. 557–562

- [Lelieveld et al. 2008] LELIEVELD, J. ; BUTLER, T. M. ; CROWLEY, J. N. ; DILLON, T. J. ; FISCHER, H. ; GANZEVELD, L. ; HARDER, H. ; LAWRENCE, M. G. ; MARTINEZ, M. ; TARABORRELLI, D. ; WILLIAMS, J.: Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. In: *Nature* 452 (2008), Nr. 7188, S. 737–740
- [Levy 1972] LEVY, Hiram: Photochemistry of the lower troposphere. In: *Planetary and Space Science* 20 (1972), Nr. 6, S. 919–935
- [Lobachev und Rudakov 2000] LOBACHEV, V. ; RUDAKOV, E.: Kinetics, substrate selectivity, and mechanisms of alkane and alkylbenzene reactions with peroxyoxynitrous acid in the gas phase and solution. In: *Kinetics and Catalysis* 41 (2000), S. 186–195
- [Lu et al. 2011] LU, K. D. ; ROHRER, F. ; HOLLAND, F. ; FUCHS, H. ; BOHN, B. ; BRAUERS, T. ; CHANG, C. C. ; HÄSELER, R. ; HU, M. ; KITA, K. ; KONDO, Y. ; LI, X. ; LOU, S. R. ; NEHR, S. ; SHAO, M. ; ZENG, L. M. ; WAHNER, A. ; ZHANG, Y. H. ; HOFZUMAHAUS, A.: Observation and modelling of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 11 (2011), Nr. 4, S. 11311–11378
- [Martinez et al. 2010] MARTINEZ, M. ; HARDER, H. ; KUBISTIN, D. ; RUDOLF, M. ; BOZEM, H. ; EERDEKENS, G. ; FISCHER, H. ; KLUEPFEL, T. ; GURK, C. ; KOENIGSTEDT, R. ; PARCHATKA, U. ; SCHILLER, C. L. ; STICKLER, A. ; WILLIAMS, J. ; LELIEVELD, J.: Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: airborne measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 8, S. 3759–3773
- [McGee und McIlrath 1984] MCGEE, T. J. ; MCILRATH, T. J.: Absolute OH absorption cross sections (for lidar measurements). In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 32 (1984), Nr. 2, S. 179–184
- [Mentel et al. 2009] MENTEL, Th. F. ; WILDT, J. ; KIENDLER-SCHARR, A. ; KLEIST, E. ; TILLMANN, R. ; DAL MASO, M. ; FISSEHA, R. ; HOHAUS, Th. ; SPAHN, H. ; UERLINGS, R. ; WEGENER, R. ; GRIFFITHS, P. T. ; DINAR, E. ; RUDICH, Y. ; WAHNER, A.: Photochemical production of aerosols from real plant emissions. In: *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009), Nr. 13, S. 4387–4406
- [Molina und Molina 1986] MOLINA, L. T. ; MOLINA, M.J.: Absolute absorption cross-section of ozone in the 185-nm to 450-nm wavelength range. In: *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 91 (1986), Nr. D13, S. 14501–14508
- [Paulson und Orlando 1996] PAULSON, Suzanne E. ; ORLANDO, John J.: The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer. In: *Geophys. Res. Lett.* 23 (1996), Nr. 25, S. 3727–3730
- [Peeters und Muller 2010] PEETERS, Jozef ; MULLER, Jean-Francois: HOx radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II: experimental evidence and global impact. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), Nr. 42, S. 14227–14235

- [Prinn et al. 2005] PRINN, R. G. ; HUANG, J. ; WEISS, R. F. ; CUNNOLD, D. M. ; FRASER, P. J. ; SIMMONDS, P. G. ; MCCULLOCH, A. ; HARTH, C. ; REIMANN, S. ; SALAMEH, P. ; O'DOHERTY, S. ; WANG, R. H. J. ; PORTER, L. W. ; MILLER, B. R. ; KRUMMEL, P. B.: Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century. In: *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005), Nr. 7, S. L07809
- [Ren et al. 2008] REN, Xinrong ; OLSON, Jennifer R. ; CRAWFORD, James H. ; BRUNE, William H. ; MAO, Jingqiu ; LONG, Robert B. ; CHEN, Zhong ; CHEN, Gao ; AVERY, Melody A. ; SACHSE, Glen W. ; BARRICK, John D. ; DISKIN, Glenn S. ; HUEY, L. G. ; FRIED, Alan ; COHEN, Ronald C. ; HEIKES, Brian ; WENNBURG, Paul O. ; SINGH, Hanwant B. ; BLAKE, Donald R. ; SHETTER, Richard E.: HO<sub>x</sub> chemistry during INTEx-A 2004: Observation, model calculation, and comparison with previous studies. In: *J. Geophys. Res.* 113 (2008), Nr. D5, S. D05310
- [Rozhenshtein et al. 1985] ROZHENSHTAIN, V. B. ; GERSHENZON, Y. M. ; ILIN, S. D. ; KISHKOVICH, O. P. ; MALKHASYAN, R. T.: Study of Reactions of HO<sub>2</sub> Radicals By Means of Combined Electron-spin-resonance Lmr Spectrometer - Destruction On Surface. In: *Kinetics and Catalysis* 26 (1985), Nr. 3, S. 460–466
- [Sander et al. 2006] SANDER, S. P. ; FRIEDL, R. R. ; GOLDEN, D. M. ; KURYLO, M. J. ; MOORTGART, G. K. ; KELLER-RUDEK, H. ; WINE, P. H. ; RAVISHANKARA, A. R. ; KOLB, C. E. ; MOLINA, M. J. ; FINLAYSON-PITTS, B. J. ; HUIE, R. E. ; ORKIN, V. L.: Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. In: *NASA JPL Publication* 06-2 (2006)
- [Schimang et al. 2006] SCHIMANG, Ralf ; FOLKERS, Achim ; KLEFFMANN, Jörg ; KLEIST, Einhard ; MIEBACH, Marco ; WILDT, Jürgen: Uptake of gaseous nitrous acid (HONO) by several plant species. In: *Atmospheric Environment* 40 (2006), Nr. 7, S. 1324–1335
- [Schlosser et al. 2009] SCHLOSSER, E. ; BRAUERS, T. ; DORN, H.-P. ; FUCHS, H. ; HÄSELER, R. ; HOFZUMAHAUS, A. ; HOLLAND, F. ; WAHNER, A. ; KANAYA, Y. ; KAJII, Y. ; MIYAMOTO, K. ; NISHIDA, S. ; WATANABE, K. ; YOSHINO, A. ; KUBISTIN, D. ; MARTINEZ, M. ; RUDOLF, M. ; HARDER, H. ; BERRESHEIM, H. ; ELSTE, T. ; PLASS-DÄMLER, C. ; STANGE, G. ; SCHURATH, U.: Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HO<sub>x</sub>Comp. In: *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009), Nr. 20, S. 7923–7948
- [Schlosser et al. 2007] SCHLOSSER, Eric ; BOHN, Birger ; BRAUERS, Theo ; DORN, Hans-Peter ; FUCHS, Hendrik ; HÄSELER, Rolf ; HOFZUMAHAUS, Andreas ; HOLLAND, Frank ; ROHRER, Franz ; RUPP, Lutz ; SIESE, Manfred ; TILLMANN, Ralf ; WAHNER, Andreas: Intercomparison of Two Hydroxyl Radical Measurement Techniques at the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 56 (2007), Nr. 2, S. 187–205
- [Schultz et al. 1995] SCHULTZ, Martin ; HEITLINGER, Martin ; MIHELICIC, Djuro ; VOLZ-THOMAS, Andreas: Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> photolysis at 185 nm. In: *J. Geophys. Res.* 100 (1995), Nr. D9, S. 18811–18816

- [Sedlacek 2001] SEDLACEK, M.: *Messung der Hydroxylradikal-Konzentration in der marinen Troposphäre mittels laserinduzierter Fluoreszenz*, Universität Bonn, Dissertation, 2001
- [Smith und Crosley 1990] SMITH, G.P. ; CROSLEY, D.R.: A photochemical model of ozone interference effects in laser detection of tropospheric OH. In: *Journal of Geophysical Research* 95 (1990), Nr. D10, S. 16427–42
- [Stavrakou et al. 2010] STAVRAKOU, T. ; PEETERS, J. ; MÜLLER, J.-F.: Improved global modelling of HO<sub>x</sub> recycling in isoprene oxidation: evaluation against the GABRIEL and INTEX-A aircraft campaign measurements. In: *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010), Nr. 20, S. 9863–9878
- [Stevens et al. 1994] STEVENS, P. S. ; MATHER, J. H. ; BRUNE, W. H.: Measurement of tropospheric OH and HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence at low pressure. In: *J. Geophys. Res.* 99 (1994), S. 3543–3557
- [Takahashi et al. 2002] TAKAHASHI, Kenshi ; HAYASHI, Shinsuke ; MATSUMI, Yutaka ; TANIGUCHI, Nori ; HAYASHIDA, Sachiko: Quantum yields of O(1D) formation in the photolysis of ozone between 230 and 308 nm. In: *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D20, S. 4440
- [Tan et al. 2001] TAN, D. ; FALOONA, I. ; SIMPAS, J. B. ; BRUNE, W. ; SHEPSON, P. B. ; COUCH, T. L. ; SUMNER, A. L. ; CARROLL, M. A. ; THORNBERRY, T. ; APEL, E. ; RIEMER, D. ; STOCKWELL, W.: HO<sub>x</sub> budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign. In: *J. Geophys. Res.* 106 (2001), Nr. D20, S. 24407–24427
- [Tunved et al. 2006] TUNVED, P. ; HANSSON, H.-C. ; KERMINEN, V.-M. ; STROM, J. ; MASO, M. D. ; LIHAVAINEN, H. ; VIISANEN, Y. ; AALTO, P. P. ; KOMPPULA, M. ; KULMALA, M.: High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests. In: *Science* 312 (2006), Nr. 5771, S. 261–263
- [Walker 1977] WALKER, J.C.G.: *Evolution of the atmosphere*. Macmillan Publishing CO., Inc., 1977
- [Wutz et al. 1992] WUTZ, M. ; ADAM, H. ; WALCHER, W.: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. 5. Auflage. Vieweg, Braunschweig, 1992
- [Zeppelin 2011] ZEPPELIN: *Zeppelin NT*. 2011. – URL <http://www.zeppelinflug.de/>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Atmosphärischer Spurengaskreislauf . . . . .	2
2.1	Schematische Darstellung des HO <sub>x</sub> -Kreislaufs der Radikalphotochemie . . . .	12
2.2	Schematische Darstellung der Anregung des OH-Radikals mit UV-Licht . . .	13
2.3	Prinzipbild zur zeitlichen Trennung zwischen Laserlicht und OH*-Fluoreszenz	17
2.4	Schematische Darstellung des LIF-Instrumentenaufbaus . . . . .	20
2.5	Schematische Darstellung einer OH-Messzelle . . . . .	21
2.6	Schematische Darstellung der Radikalquelle zur Kalibrierung. . . . .	23
3.1	Das Forschungsflugzeug HALO . . . . .	27
3.2	Das Lufteinlasssystem auf HALO . . . . .	30
3.3	Schnittansicht des OH-Einlasssystems . . . . .	31
3.4	Schnittansicht der HALO-OH-Messzelle . . . . .	33
3.5	UV-Einheit zur Kalibrierung des OH-Messkanals im Flug . . . . .	34
3.6	Schnittansicht des HO <sub>2</sub> -Einlass und der HO <sub>2</sub> -Zelle . . . . .	36
3.7	Anordnung der Messzellen am Einlasssystem . . . . .	37
3.8	Laserrack zur Aufnahme des Lasersystems . . . . .	38
3.9	Schematische Ansicht des HALO-Racks mit den LIF-Instrumenteneinschüben	39
3.10	HALO-Kabinenplan für die OMO-Kampagne . . . . .	42
3.11	LIF-Instrumentenaufbau für die OMO-Kampagne . . . . .	42
3.12	Zeitlich aufgelöstes Rohsignal des Photonenzählers bei der Fluoreszenzdaten- aufnahme . . . . .	44
3.13	Verschiedene Messmodi bei der Fluoreszenzmessung . . . . .	46
3.14	Bestimmung des OH-Signals aus einem Linienscan . . . . .	47
4.1	Vergleich zwischen Boden- und Zeppelin-Messzelle (Typ I) und neuer HALO- Messzelle (Typ II) . . . . .	49
4.2	Geometrischer Faktor der optischen Fluoreszenzabbildung . . . . .	53



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

4.3	Zeitlicher Verlauf des Laserpuls und zeitliche Position des Zählfenster bei der Fluoreszenzmessung . . . . .	54
4.4	Zeitverlauf der Fluoreszenzmessung mit Laserpuls, Zählfenster, Fluoreszenzabfall und Verlauf der Detektorempfindlichkeit . . . . .	56
4.5	Typischer Verlauf von Druck, Temperatur und Wasserdampfkonzentration in der Troposphäre zwischen 0 km und 18 km Höhe . . . . .	64
4.6	Höhenabhängigkeit des Zellendrucks . . . . .	65
4.7	Höhenabhängigkeit von Expansionsverhältnis und Fluoreszenzausbeute . . .	67
4.8	Höhenabhängigkeit der Einlassrohrtransmission . . . . .	68
4.9	Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	69
4.10	Auswirkung von Außentemperatur- und Wasserdampfänderungen auf die berechnete Höhenabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	70
4.11	Vergleich der Zellendruckabhängigkeit des Expansionsverhältnis bei Außendruck- und Düsenvariation . . . . .	73
4.12	Vergleich der Zellendruckabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit bei Außendruck- und Düsenvariation . . . . .	74
4.13	Zellendruckabhängigkeit von OH-Nachweisempfindlichkeit, Untergrundsignal und OH-Nachweisgrenze . . . . .	76
4.14	Abhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit vom Wasserdampfmischungsverhältnis in der Messluft . . . . .	78
4.15	Leistungsabhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit, des Untergrundsignals und der OH-Nachweisgrenze . . . . .	80
4.16	Abhängigkeit der OH-Nachweisempfindlichkeit, des Untergrundsignals und der OH-Nachweisgrenze von der Pulswiederholfrequenz bei konstanter Pulsenergie . . . . .	81
5.1	Schematische Darstellung zum Interferenzmodell . . . . .	87
5.2	Höhenabhängigkeit der Ozon-Wasser-Interferenz . . . . .	89
5.3	Interferenz-OH-Anregungsspektrum . . . . .	91
5.4	Ozonabhängigkeit des Interferenz-OH-Signals . . . . .	92
5.5	Wasserdampfabhängigkeit des Interferenz-OH-Signals . . . . .	94
5.6	Laserleistungsabhängigkeit des Interferenz-OH-Signals . . . . .	95
5.7	Abhängigkeit des Interferenzsignals von der Pulswiederholfrequenz . . . . .	97
5.8	Zellendruckabhängigkeit des Interferenz-OH-Signals . . . . .	99
5.9	OH-Äquivalenzkonzentration in Abhängigkeit des Zellendrucks . . . . .	100
6.1	Höhenabhängigkeit der von der UV-Einheit produzierten OH-Konzentration	109
7.1	Schematische Darstellung der Jülicher Pflanzen-Atmosphärenkammer . . . .	113

7.2	Schematische Darstellung des LIF-Instrumentenaufbaus an der JPAC . . . . .	115
7.3	Einbau der LIF-Messzellen in der Reaktionskammer . . . . .	116
7.4	Übersicht über die gemessenen OH-Nachweisempfindlichkeiten während der Messungen an der JPAC . . . . .	117
7.5	Beispiel für ein Standardexperiment an der JPAC . . . . .	122
7.6	Beispiel für ein Isoprenexperiment an der JPAC . . . . .	123
7.7	Zeitreihe mit LIF- und Cyclohexandaten . . . . .	125
7.8	Korrelation zwischen GC-OH-Messdaten und interferenzkorrigierten LIF-OH-Messdaten für alle Experimente an der JPAC . . . . .	126
7.9	Abstrahlcharakteristik der UV-Lampe . . . . .	129
7.10	Schematische Darstellung zur mittleren Strahlungsintensität in der Reaktionskammer . . . . .	130
7.11	LIF- und GC-OH-Datenkorrelation für Standardexperimente an der JPAC . . . . .	131
7.12	LIF- und GC-OH-Datenkorrelation für Isoprenexperimente an der JPAC . . . . .	132
7.13	LIF- und GC-OH-Datenkorrelation für $\alpha$ -Pinen-Experimente an der JPAC . . . . .	133
7.14	LIF- und GC-OH-Datenkorrelation für Mischsystemexperimente an der JPAC . . . . .	136
7.15	Abhängigkeit der LIF-OH-Konzentration von der VOC-Zugabe bei Isopren- und $\alpha$ -Pinen-Experimenten . . . . .	138
7.16	Abhängigkeit der LIF-OH-Konzentration von der VOC-Zugabe bei Mischsystemexperimenten und Abhängigkeit von der Gesamtreaktivität . . . . .	138
7.17	Nukleationsunterdrückung durch Isopren . . . . .	141

## *ABBILDUNGSVERZEICHNIS*

---

# Tabellenverzeichnis

2.1	Globale Emissionsraten einiger wichtiger Spurengase und ihr Abbau durch OH-Radikale . . . . .	10
2.2	Unterschied zwischen der OH-Anregung mit 282 nm- und 308 nm-Strahlung .	15
2.3	Geschwindigkeitskonstanten für die Stoßdeaktivierung von angeregten OH-Radikalen aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand . . . . .	16
2.4	Parameter für die Berechnung der OH-Konzentration bei der Kalibrierung .	25
3.1	Technische Daten zum Forschungsflugzeug HALO . . . . .	28
3.2	Übersicht über das neue LIF-Instrument in der HALO-Konfiguration . . . .	41
3.3	Vergleich zwischen altem und neuem Instrument in der Zeppelin-Konfiguration	41
4.1	Instrumentenparameter und Standardbedingungen für Modellrechnungen und Charakterisierungsmessungen . . . . .	51
4.2	Ratenkoeffizienten für OH- und HO <sub>2</sub> -Radikalverluste in einem Rohrreaktor .	60
4.3	Parameter zur Berechnung der OH-Nachweisempfindlichkeit und Vergleich zwischen Rechnung und Messung . . . . .	62
4.4	Einfluss der Gastemperatur in der Messzelle auf die OH-Nachweisempfindlichkeit . . . . .	71
4.5	Düsendurchmesser und resultierender Zellendruck bei den Charakterisierungsmessungen . . . . .	75
5.1	Parameter zur Berechnung der Ozon-Wasser-Interferenz . . . . .	86
6.1	Anwendbarkeit des neuen LIF-Instruments am Boden . . . . .	105
6.2	Anwendbarkeit des neuen LIF-Instruments in 10 km Flughöhe . . . . .	107
7.1	Instrumente an der JPAC . . . . .	115
7.2	Experimente an der JPAC . . . . .	120
7.3	Standardbedingungen für die Experimente in der Reaktionskammer . . . . .	121
7.4	Ergebnisse der experimentspezifischen Korrelationen zwischen GC-OH- und LIF-OH-Datenpunkten . . . . .	127
		159

## *TABELLENVERZEICHNIS*

---

7.5 Geschwindigkeitskonstanten für die Berechnung der OH-Reaktivität in der Reaktionskammer . . . . .	139
--	-----

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich zunächst PD Dr. Andreas Hofzumahaus, Prof. Dr. Ralf Koppmann und Prof. Dr. Andreas Wahner dafür danken, dass sie mir die Gelegenheit zur Bearbeitung dieses Themas und der Promotion an der Universität Wuppertal gegeben haben.

Besonderer Dank gilt PD Dr. Andreas Hofzumahaus auch in Bezug auf die gute Betreuung und Unterstützung, die ich durch ihn erfahren habe.

Des weiteren möchte ich der gesamten LIF-Gruppe für ihre Unterstützung und gute Arbeitssphäre danken. Besonderer Dank gilt hier Dr. Frank Holland für die Beantwortung zahlreicher Fragen sowie das fleißige Korrekturlesen dieser Arbeit und Mathias Bachner für die ausdauernde Unterstützung in allen Softwarenotfällen.

Knut Dahlhoff und Peter Jansen danke ich für die technische Unterstützung und die Problemlösungen bei zahlreichen bautechnischen Problemen.

Für die Unterstützung bei den Messungen an der Pflanzenkammer danke ich Dr. Jürgen Wildt, Dr. Einhard Kleist, Dr. Thomas Mentel und dem ganzen Pflanzenkammer-Team.

Kerstin, Stefan, Karim und Klaus möchte ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.



1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**  
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**  
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages  
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**  
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**  
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**  
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**  
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten  
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**  
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten  
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**  
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**  
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**  
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages  
ISBN: 978-3-89336-530-2



11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**  
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**  
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**  
by M. Klopisch (2008), XII, 188 pages  
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**  
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**  
**Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**  
SYNTHESIS REPORT  
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages  
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**  
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages  
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**  
Results of a bilateral German-Turkish Research Project  
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages  
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**  
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.  
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**  
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**  
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**  
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**  
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs  
Final Report  
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**  
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten  
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**  
von M. Müller (2008), 207 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**  
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten  
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**  
(2009), ca. 230 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**  
by J. Toscano (2009), 168 pages  
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**  
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**  
von S. Zügner (2009), 136 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**  
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),  
Getr. Pag.  
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**  
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**  
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages  
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken**  
von M. Müller (2009), 155 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**  
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**  
von M. Ettler (2009), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**  
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**  
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages  
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**  
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages  
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**  
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**  
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**  
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten  
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**  
by A. J. Ellett (2009), 176 pages  
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**  
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**  
(2009), 217 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**  
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten  
(2009), xi, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**  
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages  
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO<sub>2</sub> - Einsparpotenziale bis 2030**  
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**  
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**  
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**  
**Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft**  
von T. Feck (2009), 180 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**  
by T. Hohaus (2009), 156 pages  
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**  
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**  
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages  
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**  
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H<sub>2</sub>-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**  
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**  
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages  
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**  
by R. Müller (2010), 116 pages  
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**  
by J. Zhang (2010), X, 109 pages  
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>**  
Studie im Auftrag des BMWi  
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**  
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**  
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**  
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**  
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO<sub>2</sub>-freie Kraftwerke**  
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**  
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**  
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages  
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**  
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages  
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**  
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**  
von S. Höfer (2010), 81 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**  
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**  
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**  
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**  
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**  
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages  
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**  
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages  
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**  
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Speeches and Plenary Talks**  
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)  
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 1:**  
**Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages  
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 2:**  
**Hydrogen Production Technologies – Part 1**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages  
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 3:**  
**Hydrogen Production Technologies – Part 2**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages  
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 4:**  
**Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages  
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 5:**  
**Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages  
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 6:**  
**Stationary Applications / Transportation Applications**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages  
ISBN: 978-3-89336-656-9



78 Set (complete book series)

**18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010  
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

**79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations**

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

**80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

**81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns**

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

**82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle**

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

**83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle**

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

**84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet**

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

**85. Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells**

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

**86. Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack**

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

**87. Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR**

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

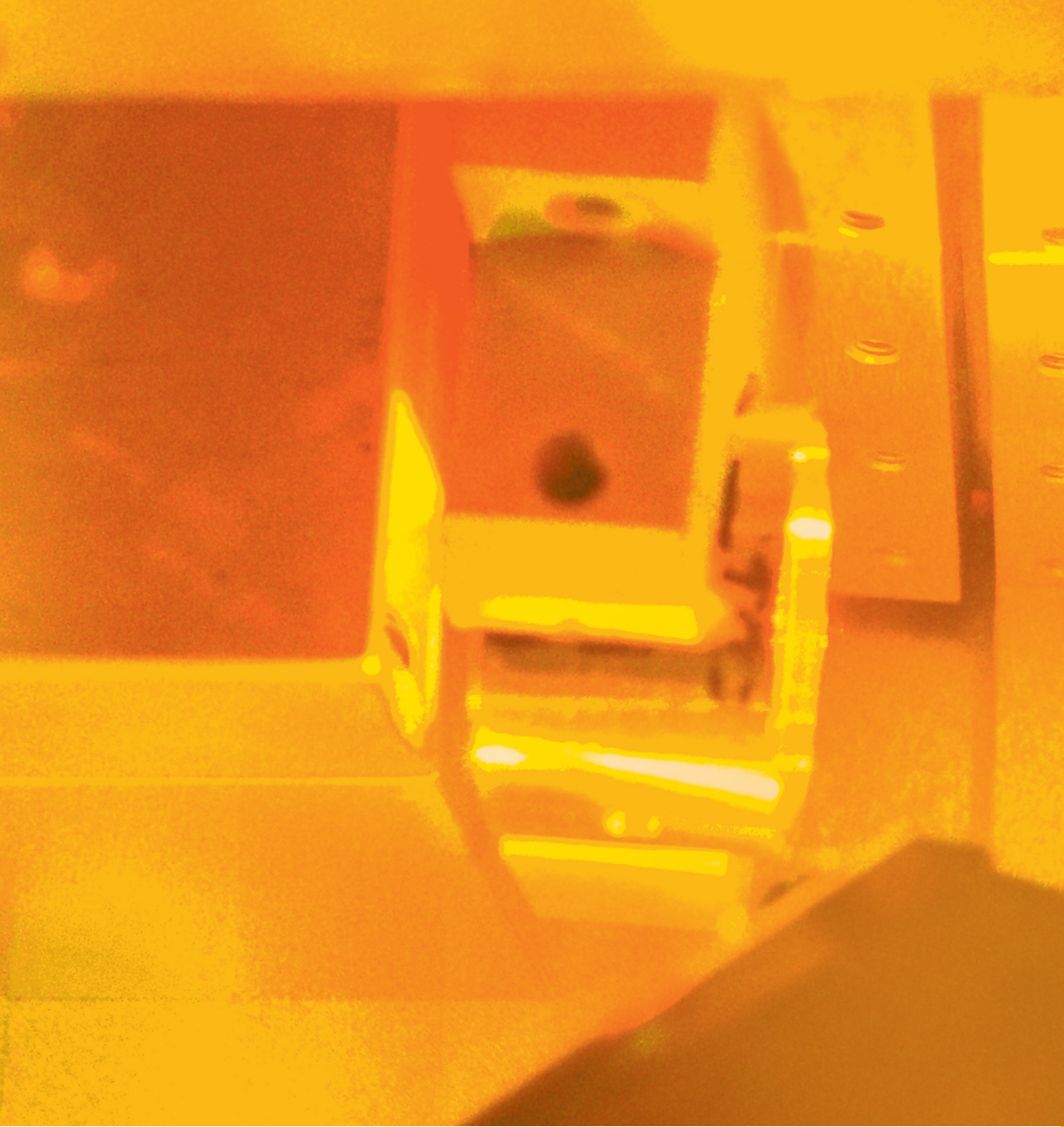
88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**  
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-674-3
89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**  
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-676-7
90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**  
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-678-1
91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**  
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-680-4
92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**  
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages  
ISBN: 978-3-89336-681-1
93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**  
by L. Meng (2011), II, 119 pages  
ISBN: 978-3-89336-687-3
94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**  
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepolis, T. Beck and B. Kuhn  
(2010), 1327 pages  
ISBN: 978-3-89336-685-9
95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**  
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages  
ISBN: 978-3-89336-689-7
96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**  
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-690-3
97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**  
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages  
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**  
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-692-7
99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**  
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages  
ISBN: 978-3-89336-693-4
100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**  
by F. Han (2011), iv, 131 pages  
ISBN: 978-3-89336-694-1
101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**  
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages  
ISBN: 978-3-89336-695-8
102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**  
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-696-5
103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**  
by J. Wördenweber (2011), XIV, 138 pages  
ISBN: 978-3-89336-697-2
104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**  
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages  
ISBN: 978-3-89336-698-9
105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**  
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-705-4
106. **Tomographic reconstruction of atmospheric volumes from infrared limb-imager measurements**  
by J. Ungermann (2011), xiv, 153 pages  
ISBN: 978-3-89336-708-5
107. **Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie**  
von B. Hansen (2011), XII, 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-709-2

108. **Analysis of spatial soil moisture dynamics using wireless sensor networks**  
by U. Rosenbaum (2011), xxii, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-710-8
109. **Optimierung von APS-ZrO<sub>2</sub>-Wärmedämmschichten durch Variation der Kriechfestigkeit und der Grenzflächenrauigkeit**  
von M. E. Schweda (2011), 168 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-711-5
110. **Sorption of a branched nonylphenol isomer and perfluorooctanoic acid on geosorbents and carbon nanotubes**  
by C. Li (2011), X, 102 pages  
ISBN: 978-3-89336-716-0
111. **Electron Transport in the Plasma Edge with Rotating Resonant Magnetic Perturbations at the TEXTOR Tokamak**  
by H. Stoschus (2011), iv, 113 pages  
ISBN: 978-3-89336-718-4
112. **Diffusion and Flow Investigations in Natural Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance**  
by N. Spindler (2011), viii, 144 pages  
ISBN: 978-3-89336-719-1
113. **Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations**  
von T. Klostermann (2011), IV, 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-723-8
114. **Application of functional gene arrays for monitoring influences of plant/seasons on bacterial functions and community structures in constructed wetlands (Bitterfeld, Germany)**  
by J. Ning (2011), xiv, 157 pages  
ISBN: 978-3-89336-724-5
115. **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**  
von A. Schröder (2011), VII, 228 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-727-6
116. **CITYZEN Climate Impact Studies**  
ed. by M. Schultz (2011), 45 pages  
ISBN: 978-3-89336-729-0
117. **Software Tools zum interoperablen Austausch und zur Visualisierung von Geodatenätzen über das Internet**  
von M. Schultz, M. Decker, S. Lührs (2011), iv, 156 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-730-6

118. **Optimierung eines Leichtbaudesigns für ein SOFC-Brennstoffzellenstack**  
von T. Nguyen-Xuan (2011), III, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-732-0
  
119. **Institute of Energy and Climate Research IEK-6:  
Nuclear Waste Management & Reactor Safety Report 2009/2010  
Material Science for Nuclear Waste Management**  
ed. by M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (2011), 242 pages  
ISBN: 978-3-89336-735-1
  
120. **Fate of the Antibiotic Sulfadiazine in Yangtze River Sediments: Transformation, Sorption and Transport**  
by N. Meng (2011), XII, 111 pages  
ISBN: 978-3-89336-736-8
  
121. **Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen**  
von T. Markus (2011), II, 131 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-728-3
  
122. **Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen in der Troposphäre**  
von S. Broch (2011), IV, 160 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-742-9





**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 122**  
**ISBN 978-3-89336-742-9**

